BEST SELLER INTERNACIONAL

CHANG

Química

séptima edición

Mc Graw Hill

24 **Cr** 52.00	
24	Número atómico
52.00	Peso atómico

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1.008																	2 **He** 4.003
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012											5 **B** 10.81	6 **C** 12.01	7 **N** 14.01	8 **O** 16.00	9 **F** 19.00	10 **Ne** 20.18
11 **Na** 22.99	12 **Mg** 24.31											13 **Al** 26.98	14 **Si** 28.09	15 **P** 30.97	16 **S** 32.07	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.95
19 **K** 39.10	20 **Ca** 40.08	21 **Sc** 44.96	22 **Ti** 47.88	23 **V** 50.94	24 **Cr** 52.00	25 **Mn** 54.94	26 **Fe** 55.85	27 **Co** 58.93	28 **Ni** 58.69	29 **Cu** 63.55	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.59	33 **As** 74.92	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.90	36 **Kr** 83.80
37 **Rb** 85.47	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.91	40 **Zr** 91.22	41 **Nb** 92.91	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.1	45 **Rh** 102.9	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.9	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114.8	50 **Sn** 118.7	51 **Sb** 121.8	52 **Te** 127.6	53 **I** 126.9	54 **Xe** 131.3
55 **Cs** 132.9	56 **Ba** 137.3	57 **La** 138.9	72 **Hf** 178.5	73 **Ta** 180.9	74 **W** 183.9	75 **Re** 186.2	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.2	78 **Pt** 195.1	79 **Au** 197.0	80 **Hg** 200.6	81 **Tl** 204.4	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 209.0	84 **Po** (210)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227)	104 **Rf** (257)	105 **Db** (260)	106 **Sg** (263)	107 **Bh** (262)	108 **Hs** (265)	109 **Mt** (266)	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118



58 **Ce** 140.1	59 **Pr** 140.9	60 **Nd** 144.2	61 **Pm** (147)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 152.0	64 **Gd** 157.3	65 **Tb** 158.9	66 **Dy** 162.5	67 **Ho** 164.9	68 **Er** 167.3	69 **Tm** 168.9	70 **Yb** 173.0	71 **Lu** 175.0
90 **Th** 232.0	91 **Pa** (231)	92 **U** 238.0	93 **Np** (237)	94 **Pu** (242)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (249)	99 **Es** (254)	100 **Fm** (253)	101 **Md** (256)	102 **No** (254)	103 **Lr** (257)

La designación de los grupos del 1-18 se recomendó por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés); aunque todavía no son de uso común. En este texto usamos la notación estándar de Estados Unidos (IA-VIIIA y IB-VIIIB). No se han asignado nombres para los elementos 110 a 112, 114, 116 y 118. Los elementos 113, 115 y 117 aún no han sido sintetizados.

Lista de los elementos con sus símbolos y pesos atómicos*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico†
Actinio	Ac	89	(227)
Aluminio	Al	13	26.98
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.8
Argón	Ar	18	39.95
Arsénico	As	33	74.92
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32.07
Bario	Ba	56	137.3
Berilio	Be	4	9.012
Berkelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	209.0
Bohrium	Bh	107	(262)
Boro	B	5	10.81
Bromo	Br	35	79.90
Cadmio	Cd	48	112.4
Calcio	Ca	20	40.08
Californio	Cf	98	(249)
Carbono	C	6	12.01
Cerio	Ce	58	140.1
Cesio	Cs	55	132.9
Circonio	Zr	40	91.22
Cloro	Cl	17	35.45
Cobalto	Co	27	58.93
Cobre	Cu	29	63.55
Cromo	Cr	24	52.00
Curio	Cm	96	(247)
Disprosio	Dy	66	162.5
Dubnium	Db	105	(260)
Einstenio	Es	99	(254)
Erbio	Er	68	167.3
Escandio	Sc	21	44.96
Estaño	Sn	50	118.7
Estroncio	Sr	38	87.62
Europio	Eu	63	152.0
Fermio	Fm	100	(253)
Fierro	Fe	26	55.85
Flúor	F	9	19.00
Fósforo	P	15	30.97
Francio	Fr	87	(223)
Gadolino	Gd	64	157.3
Galio	Ga	31	69.72
Germanio	Ge	32	72.59
Hafnio	Hf	72	178.5
Hassium	Hs	108	(265)
Helio	He	2	4.003
Hidrógeno	H	1	1.008
Holmio	Ho	67	164.9
Indio	In	49	114.8
Iodo	I	53	126.9
Iridio	Ir	77	192.2
Kriptón	Kr	36	83.80
Lantano	La	57	138.9
Laurencio	Lr	103	(257)
Litio	Li	3	6.941
Lutecio	Lu	71	175.0
Magnesio	Mg	12	24.31
Manganeso	Mn	25	54.94
Meitnerium	Mt	109	(266)
Mendelevio	Md	101	(256)
Mercurio	Hg	80	200.6
Molibdeno	Mo	42	95.94
Neodimio	Nd	60	144.2
Neón	Ne	10	20.18
Neptunio	Np	93	(237)
Niobio	Nb	41	92.91
Níquel	Ni	28	58.69
Nitrígeno	N	7	14.01
Nobelio	No	102	(253)
Oro	Au	79	197.0
Osmio	Os	76	190.2
Oxígeno	O	8	16.00
Paladio	Pd	46	106.4
Plata	Ag	47	107.9
Platino	Pt	78	195.1
Plomo	Pb	82	207.2
Plutonio	Pu	94	(242)
Polonio	Po	84	(210)
Potasio	K	19	39.10
Praseodimio	Pr	59	140.9
Prometio	Pm	61	(147)
Protactinio	Pa	91	(231)
Radio	Ra	88	(226)
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186.2
Rodio	Rh	45	102.9
Rubidio	Rb	37	85.47
Rutenio	Ru	44	101.1
Ruterfodio	Rf	104	(257)
Samario	Sm	62	150.4
Seaborgium	Sg	106	(263)
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.09
Sodio	Na	11	22.99
Talio	Tl	81	204.4
Tantalo	Ta	73	180.9
Tecnecio	Tc	43	(99)
Teluro	Te	52	127.6
Terbio	Tb	65	158.9
Titanio	Ti	22	47.88
Torio	Th	90	232.0
Tulio	Tm	69	168.9
Tungsteno	W	74	183.9
Uranio	U	92	238.0
Vanadio	V	23	50.94
Xenón	Xe	54	131.3
Yterbio	Yb	70	173.0
Ytrio	Y	39	88.91
Zinc	Zn	30	65.39

* Todos los pesos atómicos tienen cuatro cifras significativas. Estos valores son los recomendados por el Comité de Enseñanza de la Química de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

† Los pesos atómicos aproximados para los elementos radiactivos se dan entre paréntesis..

QUÍMICA

Séptima edición

RAYMOND CHANG
WILLIAMS COLLEGE

TRADUCCIÓN:

Ma. del Carmen Ramírez Medeles
CINVESTAV del IPN
Profesora UAM-Xochimilco

Rosa Zugazagoltía Herranz
Maestra en Química
Profesora UAM-Xochimilco/UNAM

REVISIÓN TÉCNICA:

M. en C. María Aurora Lanto Arriola
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
Instituto Politécnico Nacional

Dr. Aníbal Bascuñán Blaset
Depto. de Química Inorgánica y Nuclear
Facultad de Química-UNAM

M. en C. Silvia Ponce López
Coordinadora de Química General
Instituto Tecnológico y de Estudios
Superiores de Monterrey-CM

Dr. Ing. Javier Ramírez Angulo
Departamento de Ciencias Básicas
División de Profesional y Graduados
Instituto Tecnológico y de Estudios
Superiores de Monterrey-CEM

Ing. José Clemente Reza García
Profesor titular de Química y Operaciones Unitarias
ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional

I.Q. Félix Núñez Orozco
Depto. de Ciencias Básicas
Facultad de Ingeniería-UNAM

M. en C. Enrique Solís García
Coordinador de la materia de Química
Profesor del Instituto Tecnológico y de
Estudios Superiores de Monterrey-CCM

M. en C. José Salvador Pantoja Magaña
Departamento de Ciencias Básicas
División Profesional y Graduados
Instituto Tecnológico y de Estudios
Superiores de Monterrey-CEM

Dr. Eduardo Gayoso Andrade
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Santiago de Compostela

McGRAW-HILL

MÉXICO • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • LISBOA • MADRID
NUEVA YORK • SAN JUAN • SANTAFÉ DE BOGOTÁ • SANTIAGO • SÃO PAULO
AUCKLAND • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI
SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TORONTO

Gerente de producto: Francisco E. Vargas reyes
Supervisor de edición: Felipe Hernández Carrasco
Supervisor de producción: Zeferino García García

QUÍMICA
Séptima edición

A Subsidiary of The ***McGraw-Hill*** *Companies*
Cedro Núm. 512, Col. Atlampa
Delegación Cuauhtémoc,
C.P. 06450, México, D. F.
Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 736

ISBN 970-10-3894-0

Translated of the seventh English edition of
Chemistry
By Raymond Chang

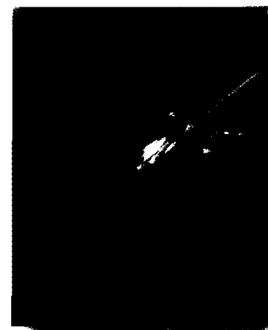
ISBN 0-07-365601-1

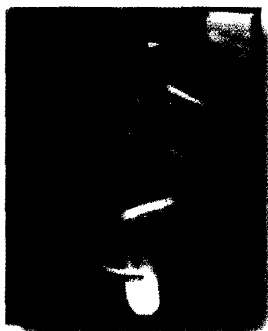
1234567890 09876543102

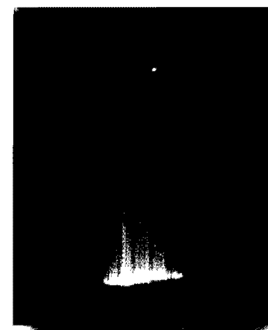
Impreso en Colombia Printed in Colombia
Impreso por D'vinni Ltda.

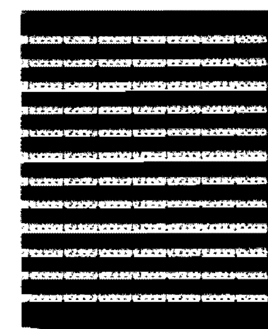
Contenido breve

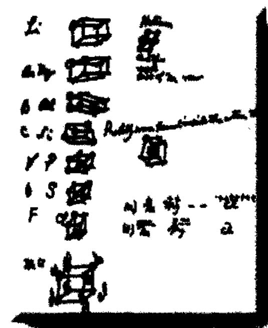
Contenido

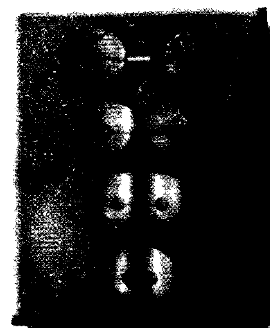




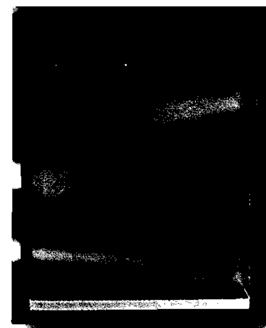


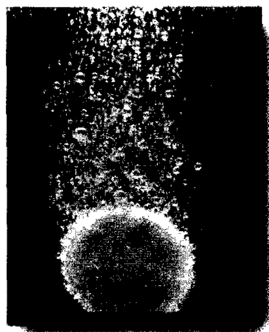














Aplicaciones

La química en acción



Misterios químicos

Prefacio

Cuando escribí el prefacio para la edición anterior de este libro, consideré los retos que supone el hecho de preparar estudiantes en una época de la historia caracterizada por su amplia orientación tecnológica y por los rápidos cambios que la misma tiene. Unos cuantos años más tarde, los retos son los mismos: ¿cómo inspirar e instruir a los estudiantes en torno a los hechos básicos de la química, mientras tomamos ventaja de toda esa tecnología? La respuesta es clara: hay que utilizar muchas herramientas y extraer lo mejor de cada una de ellas. En este sentido, la tecnología les ayudará a visualizar la química y a explorar ideas en un ambiente interactivo; aunque antes de dicha exploración, necesitan construir un fundamento, un marco de referencia para las ideas. El libro de texto es aún la mejor herramienta para que los estudiantes aprendan los nuevos conceptos de la química.

La fortaleza de esta obra radica en la integración de varias herramientas diseñadas para inspirar tanto a los estudiantes como a los profesores. Tales herramientas sustentan su utilidad en el libro de texto que va más allá de lo tradicional. De modo que la revisión para la séptima edición y la inclusión de tecnología de punta dan respuesta a los retos que enfrenta el profesor al enseñar química general.

Lo novedoso de la séptima edición*

Las tecnologías totalmente nuevas, descritas en las siguientes páginas de este prefacio, incluyen:

- Essential Study Partner (ESP), un tutorial interactivo para el estudiante.
- e-Text 2.0.
- OnLine Learning Center, un sitio *Web* para profesores y estudiantes.
- WebCT Course, creado específicamente para *Química*, séptima edición, con el objetivo de ayudar al profesor a impartir el curso.
- PageOut, para ayudar al profesor a administrar el curso.
- PowerPoint Lecture Presentation, creada especialmente para la séptima edición de *Química*.
- Visual Resource Library, con todas las ilustraciones y fotografías de la séptima edición de *Química*.
- Chemistry Animations Visual Resource Library, para las presentaciones del profesor.
- Se crearon nuevas imágenes de arte con el programa de modelamiento molecular Spartan. Dichas ilustraciones permiten a los estudiantes tener una mejor visualización de las moléculas en tres dimensiones, así como de los detalles de las reacciones químicas. Buena parte del programa de arte ha sido revisado, o bien, es nuevo, con énfasis en el uso didáctico del color. Por ejemplo, véase figuras 5.6, 5.14, 10.6, 13.26 y 25.13.
- Se incluyó un nuevo icono en la tabla periódica, el cual ilustra las propiedades de los elementos de acuerdo con su posición en dicha tabla.
- Se revisaron muchos de los ejemplos con la finalidad de que muestren con mayor claridad los pasos en la resolución del problema.

* El material auxiliar está disponible en inglés. Para mayor información, póngase en contacto con un representante de McGraw-Hill.

- Se agregaron nuevos ensayos de "La química en acción" y muchos otros se han actualizado.
- En el capítulo 25 viene un nuevo "Misterio químico", "Una historia que le *rizará* el cabello".
- El texto se revisó para mejorar la claridad y legibilidad, que son dos de sus fortalezas.
- El nuevo icono de animación señala el material que se ilustra mediante una animación.
- El icono pedagógico resalta las estrategias de resolución de problemas en el texto.

Apreciaría enormemente sus comentarios y sugerencias.

Raymond Chang
Williams College
raymond.chang@williams.edu



Raymond Chang

Una nota para el estudiante

La química general se percibe, comúnmente, como una materia más difícil que otras. Existe cierta justificación para tal creencia. Por una parte, tiene un lenguaje muy especializado. Al principio, estudiar química es como aprender un nuevo idioma. Más adelante, algunos de los conceptos son abstractos. Sin embargo, con cierto esmero, el estudiante completará con éxito este curso e incluso lo disfrutará. He aquí sugerencias que le ayudarán a formar buenos hábitos de estudio y a dominar el material de este texto:

- Asista a clases regularmente y tome notas con cuidado.
- Si es posible, repase siempre los temas analizados en clase el mismo día que se cubrieron. El libro le ayudará a completar sus apuntes.
- Piense críticamente. Pregúntese si en verdad comprendió el significado de un término o el uso de una ecuación. Una buena manera de comprobar su comprensión es explicar un concepto a un compañero de clase o a otra persona.
- No dude en pedir ayuda al profesor o a su asistente.

Las herramientas de la séptima edición de *Química* fueron diseñadas para capacitarlo en el buen desempeño en su curso de química general. La siguiente guía explica cómo obtener plena ventaja del texto, la tecnología y otras herramientas.

- Antes de entrar de lleno a un capítulo, revise la *organización* del mismo y lea la *introducción* para darse una idea de los temas importantes. Tome apuntes en clase con base en la organización del capítulo.
- Ready Notes es útil para tomar apuntes. Se trata de un folleto que incluye todas las ilustraciones del texto y líneas para escribir en ellas. Esta herramienta le permitirá agregar a sus apuntes ilustraciones previamente diseñadas, en lugar de tener que dibujar usted mismo las imágenes.
- El *icono pedagógico* resalta las estrategias para resolver problemas matemáticos de manera lógica. Busque este símbolo cuando estudie para los exámenes.
- Utilice el *icono de animación* como una guía para repasar los conceptos con animación. La mayor parte de las animaciones son interactivas.
- Al final de cada capítulo aparecen las ecuaciones clave, un resumen de hechos y conceptos, así como una lista de palabras clave, que le ayudarán a prepararse para los exámenes. Las definiciones de las palabras clave pueden estudiarse en contexto

en las páginas señaladas en la lista al final del capítulo, o bien, en el glosario del libro.

- Utilice las *Key-Word flashcards* en el sitio *web* (OnLine Learning Center u OLC) para adquirir mayor práctica. Las *flashcards* incluyen audio, de modo que también podrá mejorar su pronunciación. El OLC alberga una extraordinaria cantidad de recursos.

  Visite la dirección *www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7* para tener acceso a cuestionarios sobre cada capítulo, sesiones de e-learning, oportunidades, Essential Study Partner y más.
- El estudio cuidadoso de los ejemplos numerados, que se intercalan en el cuerpo de cada capítulo, mejorará su habilidad para analizar los problemas y efectuar los cálculos necesarios para resolverlos. Tómese su tiempo para trabajar en el ejercicio que sigue a cada ejemplo, pues le servirá para asegurarse de haber comprendido la forma de resolver el tipo de problema en turno. Las respuestas a los ejercicios aparecen al final del capítulo, después de los problemas de tarea. Para una práctica adicional, remítase a los problemas similares indicados en el margen junto al ejemplo.
- Las preguntas y los problemas al final de capítulo fueron organizados por sección. En general, para las preguntas de repaso no se necesita hacer cálculos. Su objetivo consiste en ayudar al estudiante a valorar su comprensión de los nuevos conceptos presentados en el capítulo. Los problemas le permitirán poner a prueba sus habilidades analíticas y de cómputo; aquellos de números pares son similares en naturaleza a los de números nones que les preceden, excepto en la sección titulada "Problemas adicionales". Estos últimos requieren que usted decida cómo abordar la solución y muchos se relacionan con conceptos que vienen en más de una sección del capítulo. Aunque es muy probable que su profesor no le pida que resuelva todos los problemas como tarea, le resultará benéfico trabajar en ellos para asegurarse que domina el tema. Consulte la parte final del libro; ahí encontrará las respuestas a los problemas de numeración par; soluciones completas para los problemas de número non. Los tutoriales de resolución de problemas están disponibles en el *Student Solutions Manual.*
- Para practicar más, consulte el *ChemSkill Builder*, un tutorial de resolución con cientos de problemas que incluyen retroalimentación.
- Si necesita ayuda, recurra al *NetTutor* en el OLC. El NetTutor lo ayudará con cualquier pregunta y trabajará con usted, tanto en sesiones en vivo como a través de correo electrónico.
- Uno de los mejores recursos es el *Essential Study Partner* (ESP), un tutorial que le servirá para repasar cada capítulo y corroborar su nivel de comprensión. Trae animaciones, ejercicios interactivos, revisiones de temas y cuestionarios, así como exámenes de unidad. *www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7/student/olc/esp.mhtml*
- Se añadieron dos tipos de aplicaciones para ayudar al estudiante a relacionar la química con el mundo real. Los recuadros "La química en acción" en cada capítulo dan cuenta de las aplicaciones en otras ciencias y en actividades cotidianas. La sección "Misterios químicos" se enfoca a eventos enigmáticos que tienen explicaciones químicas y brinda la oportunidad de aplicar el conocimiento de la química, así como de agudizar las habilidades de pensamiento. Tal vez su profesor no le deje leer todos estos breves ensayos; pero, si toma en serio la parte práctica de la química, revise la lista de la página xx y vea cuáles temas le interesan.
- Utilice el e-Text para organizar todas las herramientas para este curso; le será útil, pues combina texto, tecnología y otros elementos de manera no lineal en un lugar adecuado. Podrá explorar el texto, tomar notas y hacer los vínculos pertinentes en la *Web.*

Si sigue estas sugerencias, y se mantiene al día con sus tareas, encontrará que la química es desafiante, pero menos difícil y mucho más interesante de lo que imaginó.

Raymond Chang

Recursos para el maestro*

Test Bank

Este banco de pruebas contiene más de 2 000 preguntas de opción múltiple y de respuesta corta. Las preguntas, ordenadas por grados de dificultad, son comparables a los problemas que vienen en el texto e incluyen algunos de los pasos que requieren análisis conceptual.

MicroTest Computerized Test Bank

Este banco de pruebas trae todas las preguntas en el Test Bank impreso, lo mismo que algoritmos y más de 200 preguntas basadas en ellos, que los instructores pueden editar para crear sus propias plantillas de pruebas. La herramienta está disponible en versiones para Windows y Macintosh.

Instructor's Manual

Escrito por Brandon J. Cruickshank (Northern Arizona University), Daryl Doyle (GMI/Engineering and Management Institute) y Raymond Chang. Este manual completo para la enseñanza de un curso de química general, basado en el libro *Química*, contiene un resumen del contenido de cada capítulo, así como metas de aprendizaje y referencias para apuntalar los conceptos. A continuación se presenta una lista completa de los problemas que entrañan mayor reto en cada capítulo y de aquellos que se trabajan en detalle en el *Student Solutions Manual*. Se presentan las soluciones a todos los problemas del final de capítulo, incluidas aquellas contenidas en el *Solutions Manual*. También se responde a algunas de las preguntas de repaso que aparecen al final de los capítulos. El recurso viene con preguntas de análisis, consejos, información sobre aplicaciones relevantes y referencias a otros elementos del paquete de texto.

Transparencias

Aproximadamente 250 ilustraciones a todo color del texto se reproducen en acetatos para realizar proyecciones.

Chang Animations

Diseñadas por Brandon Cruickshank, estas 28 animaciones son interactivas y apoyan específicamente el contenido y los conceptos en *Química*. Sus iconos muestran cuáles son los conceptos animados. Tanto profesores como alumnos tienen acceso a tales animaciones en el OnLine Learning Center, Essential Study Partner, e-Source y en la Animations Visual Resource Library.

Chemistry Animations Visual Resource Library

La organización de este recurso corrió a cargo de Eric Johnson (Ball State University). Se trata de un CD-ROM que permite al profesor utilizar las animaciones en el salón de clases de acuerdo con sus necesidades. Este multi-CD incluye más de 150 animaciones que pueden reproducirse directamente del CD o incluirse con facilidad en una presentación tipo conferencia. La biblioteca de animaciones simplifica la búsqueda, además de que muchas de las imágenes son del tamaño de la pantalla.

Visual Resource Library (VRL)

Este CD-ROM para el instructor viene con archivos electrónicos de imágenes a color (ilustraciones y fotografías), pues fue diseñado para ayudarle a efectuar presentaciones

*El material auxiliar está disponible en inglés. Para mayor información, póngase en contacto con un representante de McGraw-Hill.

visualmente atractivas. Ayudará también a incorporar imágenes seleccionadas en programas de procesamiento de texto para distribuir como material para los estudiantes. Es posible remover con facilidad los pies de las fotografías. Además, la herramienta incluye presentaciones en PowerPoint para cada capítulo.

PowerPoint Lecture Presentation

El autor de este recurso es J. David Robertson (University of Missouri). Los profesores que se basen en el libro *Química*, encontrarán que la presentación no sólo les ahorra tiempo, sino también les ayuda a realizar presentaciones atractivas. La conferencia PowerPoint, basada en la *Web*, incluye notas para todo el curso, imágenes de la séptima edición y animaciones distribuidas en puntos apropiados. Utilice el esquema de la conferencia completa o modifíquelo para que se acople a su propio curso.

Online Learning Center Website (OLC)

Localizado en *www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7*, este sitio *Web* ofrece excelentes herramientas, tanto para el profesor como para el estudiante. Los profesores podrán crear un curso más interactivo con la integración del sitio, mientras el Instructor Center guarda sus materiales esenciales del curso y les ahorra tiempo de preparación antes de clase. Este centro también ofrece esquemas organizadores de las exposiciones, descripciones adicionales para las animaciones y más.

Media Integration Guide

Diseñada por Scott S. Perry (University of Houston), la guía explica qué medios están disponibles y describe cómo utilizarlos de manera eficiente durante la exposición y fuera del salón de clases.

WebCT

Los creadores son Renee Cole y Steve Boone (Central Missouri State University). A los profesores que emplean el WebCT, les encantará el contenido WebCT del curso específico que ofrecemos junto con *Química*, el cual incluye el Test Bank completo formateado para utilizarse fácilmente, exámenes, tareas en línea con retroalimentación detallada, guía interactiva de estudio y preguntas sobre cuestiones de actualidad.

Course-Specific PageOut

Diseñado específicamente para ayudar con las necesidades individuales del curso, PageOut permitirá integrar el programa de estudio con el libro *Química* y con las herramientas de arte de los nuevos medios. En el corazón de PageOut encontrará multimedia integrada, el Online Learning Center y una Integration Guide, que le servirá para incorporar la tecnología en el salón de clases. Más de 20 000 profesores eligieron PageOut para crear sitios *Web* en su curso. Es muy fácil de usar y es **GRATIS** para los instructores que utilicen un libro de texto de McGraw-Hill en cualquiera de sus cursos.

Primis LabBase

Fue diseñada por Joseph Lagowski (University of Texas en Austin). Más de 40 experimentos de química general están disponibles en esta base de datos, la cual incluye experimentos del *Journal of Chemical Education* y de los que utiliza el profesor Lagowski en la institución en la que imparte clases. El recurso permitirá a los profesores organizar sus manuales de laboratorio.

Cooperative Chemistry Laboratory Manual

Desarrollada por Melanie Cooper (Clemson University), esta novedosa guía contiene problemas abiertos, creados para simular la experiencia en un laboratorio de investiga-

ción. Al trabajar en grupos, los estudiantes investigan un problema durante varias semanas, de modo que al terminar el semestre habrán concluido tres o cuatro proyectos, en lugar de un solo experimento preprogramado por clase. El énfasis aquí está en el diseño experimental, el análisis del problema y la comunicación.

Recursos para el estudiante*

Essential Study Partner

Recurso ideado por David Harwell (University of Hawaii en Manoa), Laura Muller (Wheaton College), Norbert Pienta (University of Iowa), Kathleen Robins (University of Las Vegas-Nevada) y Brandon Cruickshank (Northern Arizona University). Este compañero de estudio le permitirá investigar y reforzar lo aprendido en el libro de texto. Además, encontrará que el **Essential Study Partner** de *Química* es una herramienta muy completa e interactiva que trae cientos de animaciones y actividades de aprendizaje. Incluye desde cuestionarios a diagramas interactivos. El alumno encontrará que no hay mejor compañero de estudio para asegurar el dominio de los conceptos clave. Lo mejor de todo es que es **GRATIS** por el solo hecho de adquirir su libro de texto.

OLC (OnLine Learning Center)

Un sitio *Web* exclusivo que proporciona una riqueza de recursos electrónicos, tanto para profesores como para estudiantes. Incluye cuestionarios interactivos para los estudiantes; sesiones e-learning; *flashcards* de términos clave; NetTutor; glosario interactivo con audio; ChemQuest, con ejercicios de búsqueda; Visual Chemistry, con ejercicios que obligan a los estudiantes a buscar y manipular moléculas; se vincula con bases de datos de química, y numera las oportunidades profesionales en *Química*. Se localiza en *www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7.*

Course Ready Notes

Escrito por Eric Johnson (Ball State University), este folleto reproduce imágenes a las que se les quitaron las leyendas de ilustración. En lugar de ocupar tiempo copiando material que ya está en el libro, con su ayuda, los alumnos se pueden enfocar en los aspectos más importantes de la exposición del profesor.

Student Solutions Manual

Escrito por Brandon J. Cruickshank (Northern Arizona University) y Raymond Chang, este suplemento contiene soluciones y explicaciones detalladas para todos los problemas de número par del texto principal. Incluye también un análisis detallado de los problemas, así como enfoques para resolver problemas químicos y soluciones tutoriales que vienen al final de cada capítulo.

Student Study Guide

Diseñado por Kenneth W. Watkins (Colorado State University), este valioso auxiliar contiene material que le ayudará al estudiante a organizar su tiempo de estudio, ejercitar sus habilidades de resolución de problemas y autoexaminarse. Para cada sección del capítulo, el autor señala objetivos de estudio y añade un resumen del texto correspondiente. Después del resumen aparece una serie de problemas con soluciones detalladas. Cada capítulo trae preguntas verdadero-falso y exámenes con respuestas al final.

*El material auxiliar está disponible en inglés. Para mayor información, póngase en contacto con un representante de McGraw-Hill.

e-Text 2.0

El e-Text interactivo es un recurso excitante para el estudiante que combina material impreso de McGraw-Hill, multimedia, materiales de estudio y algunos otros basados en la *Web*, todo en un CD-ROM de fácil acceso. Esta herramienta invaluable se ajusta a los estilos de aprendizaje y complementa el texto impreso. Proporciona una experiencia de aprendizaje no lineal mediante el uso de animaciones, audio y arte, así como materiales basados en la *Web* y algunos otros que ayudan a los estudiantes a organizar su estudio. Las siguientes características ilustran los beneficios del e-Text:

- El libro y los archivos de guía de estudio PDF están vinculados. Esto incluye el texto, arte y fotografías, además de las mejores animaciones.
- Los vínculos facilitan la investigación en la *Web*.
- Un recurso de búsqueda sirve a los estudiantes para mejorar su estudio, al permitirles localizar el contenido deseado en forma fácil y rápida.
- El CD híbrido es compatible tanto con plataformas Macintosh como Windows.
- Los programas requeridos, Acrobat Reader y QuickTime, vienen en el CD-ROM.
- Los *bookmarks*, que aparecen en el lado izquierdo de la pantalla, numeran todos los vínculos disponibles en esa página.
- Los vínculos del menú principal se encuentran en la parte inferior de cada pantalla y en la sección de *bookmark*.
- La página de ayuda brinda una explicación de las características de esta herramienta.
- Los términos en negritas vinculan las definiciones del glosario.

ChemSkill Builder

Creado por Electronic Homework Systems, este CD-ROM de gran utilidad genera preguntas para los estudiantes sobre cada tema del curso de química general. Las preguntas se presentan al azar con una constante mezcla de variables, de modo que dos estudiantes nunca recibirán las mismas preguntas. Proporciona retroalimentación para los estudiantes cuando sus respuestas son incorrectas y las respuestas pueden ser remitidas al profesor para que las califique.

CyberChem CD-ROM

Los creadores de este recurso son Maha Ashour-Abdalla (University of California at Los Angeles) y Raymond Chang. El novedoso CD-ROM provee un paquete de estudio interactivo y tutorial para el curso de química general. Contiene 60 animaciones de conceptos, 25 simulaciones interactivas de laboratorio y 25 animaciones centradas en aplicaciones del mundo real, junto con módulos de resolución interactiva paso a paso y cuestionarios. CyberChem viene con secciones conceptuales hipervinculadas basadas en los capítulos de *Química*. Además, sin importar en qué parte del programa se encuentren, los estudiantes tendrán acceso a una tabla periódica hipervinculada, con fotografías, información sobre los elementos, una función de búsqueda y referencias cruzadas. ¡Se han vendido más de 59 000 copias!

Schaum's Outline of College Chemistry

Se trata de un recurso desarrollado por Jerome Rosenberg (Michigan State University) y Lawrence Epstein (University of Pittsburgh). Esta valiosa herramienta proporciona a los estudiantes cientos de problemas resueltos y complementarios para el curso de química general.

Reconocimientos

Quiero agradecer a las siguientes personas, cuyos comentarios fueron de gran ayuda para mí al preparar esta revisión:

Susmita Acharya *Cardinal Stritch University*
Klaus Adam *Galveston College*
Alexander Altman *St. Joseph's College*
Christopher Anukwuem *Prairie View A & M University*
Marsi E. Archer *Missouri Southern State University*
Satinder Bains *Arkansas State University–Beebe*
Stanley Bajue *Medgar Evers College, The City University of New York*
Dave Baker *Delta College*
Mufeed Basti *North Carolina A & T State University*
Terri Beam *Mt. San Antonio College*
Jean Bowdan *Somerset Community College*
James R. Bowser *State University of New York–Fredonia*
Edward Brown *Lee University*
Andrew Burns *Kent State University–Stark*
Stuart Burris *Belmont University*
G. Lynn Carlson *University of Wisconsin–Parkside*
Lisa Emily Chirlian *Bryn Mawr College*
Paul Cohen *The College of New Jersey*
Harry Conley *Murray State University*
Wheeler Conover *Southeast Community College*
Felicia Corsaro-Barbieri *Gwynedd-Mercy College*
Philip W. Crawford *Southeast Missouri State University*
Bill Davis *University of Texas–Brownsville*
Son Do *University of Louisiana–Lafayette*
Michael Eastman *Northern Arizona University*
Eldon Eckard *Bainbridge College*
Richard Fiore *Gateway Community College*
Paul A. Flowers *University of North Carolina–Pembroke*
Michelle Fossum *Laney College*
Andrea Gorczyca *Brookhaven College*
G. William Griffin *Bunker Hill Community College*
Larry D. Groth *Lake Region State College*
Mildred Hall *Clark State Community College*
Lois Hansen–Polcar *Cuyahoga Community College–Western Campus*
Ryan Harden *Central Lakes College*
David Harwell *University of Hawaii*
Shirley Hoenigman *Newman University*
Paul Horton *Indian River Community College*
Narayan S. Hosmane *Northern Illinois University*
Michael O. Hurst *Georgia Southern University*
Ramee Indralingam *Stetson University*
Christine M. Ingersoll *Muhlenberg College*
Thomas V. Jeffries *Campbellsville University*
David W. Johnson *University of Dayton*
Martha R. Joseph *Westminster College*
David S. Karpovich *Saginaw Valley State University*
Paul Karr *Wayne State College*
Michael Ketterer *Northern Arizona University*
Igor Khudyakov *Catawba Valley Community College*
Pamela Kimbrough *Chaffey College*
Sr. Beata Knoedler *Springfield College*
Robert Kolodny *Armstrong Atlantic State University*
Lawrence J. Krebaum *Missouri Valley College*
Brian Lamp *Truman State University*
Richard F. Langley *Stephen F. Austin State University*
Andrew Langrehr *Jefferson College*
Richard Lavallee *St. Cloud State University*
Zhaohui Li *University of Wisconsin–Parkside*
Clarence W. Linsey *Mid America Nazarene University*
Kirby Lowery, Jr. *Wharton County Junior College*
Jeffry D. Madura *Duquesne University*
Ruhullah Massoudi *South Carolina State University*
Mark Masthay *Murray State University*
Lyle V. McAfee *The Citadel*
Brian McBurnett *Northern Arizona University*
Michael McClure *Hopkinsville Community College*
Daniel M. McInnes *East Central University*
Jack F. McKenna *St. Cloud State University*
Michael Moran *West Chester University*
Richard Nafshun *Oregon State University*
David Newman *Bowling Green State University*
William R. Oliver *Northern Kentucky University*
Mark Ott *Western Wyoming College*
H. Blake Otwell *Jacksonville State University*
Cynthia N. Peck *Delta College*
David Peitz *Wayne State University*
Glenn Petrie *Central Missouri State University*
Walda J. Powell *Meredith College*
Sr. Carol Quinn *Dominican College of San Rafael*
Don Rufus Ranatunga *Oakwood College*
Fred Redmore *Highland Community College*
Jeanette K. Rice *Georgia Southern University*
Michael A. Russell *Mt. Hood Community College*
Elaine L. Schalck *Alvernia College*
Amit Sharma *Columbia Basin College*
Joseph F. Sinski *Bellarmine College*
Joseph Sneddon *McNeese State College*
Max Stappler *Queensborough Community College*
James D. Stickler *Allegany College of Maryland*
Sam Subramaniam *Miles College*
Paris Svoronos *Queensborough Community College of The City University of New York*
Nicholas E. Takach *The University of Tulsa*
Erach R. Talaty *Wichita State University*

Agnes Tenney *University of Portland*
Tanya B. To *Peninsula College*
Richard S. Treptow *Chicago State University*
Shashi Unnithan *Front Range Community College*
Phillip D. Voegel *Midwestern State University*
Elizabeth Mahan Wallace *Eastern Oklahoma State University*
Mark Waner *John Carroll University*
Randall Wanke *Augustana College*
Neil H. Weinstein *Santa Fe Community College*
Daniel J. Williams *Kennesaw State University*
Anthony Wren *Butte College*
Robert S. Yolles *De Anza College*
Chewki Ziani-Cherif *Florida Community College–Kent*
Susan Moyer Zirpoli *Slippery Rock University*
Lisa Zuraw *The Citadel*

Las siguientes personas revisaron el material vía Inquisite:

Michael R. Adams *Xavier University of Louisiana*
Robert Allendoerfer *State University of New York–Buffalo*
Patricia Amateis *Virginia Tech*
Salah Blaih *Kent State University–Trumbull*
Paul Charlesworth *Michigan Technological University*
Jenny S. Chen *Mt. San Antonio College*
Harry Conley *Murray State University*
Daryl J. Doyle *Kettering University*
Bill Durham *University of Arkansas*
Evelyn Erenrich *Rutgers University*
Ed Farquhar *Northwest Missouri State University*
David W. Grainger *Colorado State University*
Palmer Graves *Florida International University*
David O. Harris *University of California–Santa Barbara*
Grant N. Holder *Appalachian State University*
Stephen A. Matchett *Grand Valley State University*
William H. McMahan *Mississippi State University*
Grace Ann Neff *California Polytechnic State University*
John H. Smith *University of Maryland–Baltimore County*
David R. Wirz *University of California–Riverside*

Agradezco a Norbert Pienta, de la University of Iowa, y a los siguientes estudiantes su participación como grupo de enfoque:

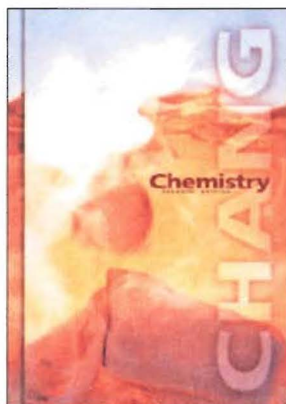
Sara Juvenal, Georgette Stern, Crystal Panages, Emilie Lough, Gina Patnaik, Whitney Milligan, Brad Conlan, Scott Marsh, Ryan Loukota, Nathan Reckman y Gabriel D'Amore.

Asimismo, a Dick Morel, su invaluable asistencia con el programa de arte. Las animaciones de Brandon Cruickshank ayudarán mucho a los estudiantes a visualizar conceptos abstractos. Como siempre, me beneficié mucho de las discusiones con mis colegas en el Williams College y de la correspondencia con muchos profesores de Estados Unidos y de otros países.

Es un placer reconocer el apoyo que me brindaron los siguientes miembros de la División de Universidades de McGraw-Hill: Jennifer Bensink, Kevin Kane, Marty Lange, Craig Marty, Sherry Padden, Tami Petsche, James Smith y Thomas Timp. En particular, quiero mencionar a Gloria Schiesl, quien supervisó la producción; a Stuart Paterson, por el diseño del libro, y a John Leland, por la búsqueda de material fotográfico. Kent Peterson, el editor de química, me brindó consejo y apoyo siempre que lo necesité. Mi respeto para él aumenta con cada nuevo proyecto. Por último, mi especial agradecimiento a Suzanne Guinn, editora de desarrollo, por su entusiasmo, aliento y supervisión en cada paso de la elaboración del libro.

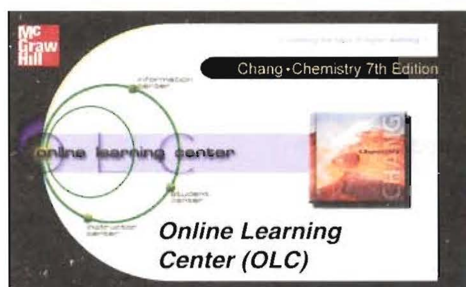
Medios disponibles

Esta sección se encarga de presentar los medios electrónicos que apoyan a la séptima edición de *Química* y muestra cómo conviene formar un paquete con ellos. Utilice los que más se ajusten a sus necesidades o ¡todos! Consulte las páginas xxiv-xxviii para tener una descripción completa de todos los productos.





El libro es la base de todas las herramientas del curso. Utilice el texto impreso o el e-Text, que incluye muchas de las herramientas que se presentan a continuación o se vincula con ellas.



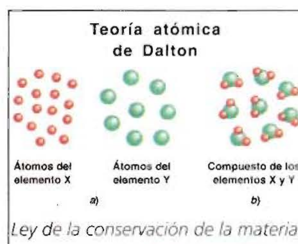
El Online Learning Center (OLC) es un sitio Web seguro y específico para el profesor acerca del libro.

Es la puerta abierta a una biblioteca de recursos para los profesores y los estudiantes, a quienes les permite tener acceso a casi todos los medios de Química, séptima edición. Asimismo, viene con exámenes de autoevaluación, recursos, flashcards de términos clave con pronunciación en audio y más. ¡Consúltelo!

Medios para el profesor



Esta guía explica los recursos disponibles y proporciona sugerencias para utilizar los medios de manera eficiente en el salón de clases.



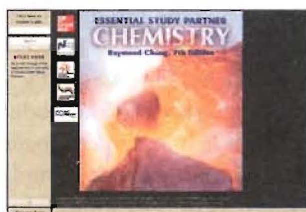
La presentación en PowerPoint, organizada por capítulo y sección, está lista para su exposición en el salón de clases. Se trata de una conferencia interesante que va más allá de la presentación realizada en Química, séptima edición.



El contenido disponible específicamente para usuarios de WebCT, incluye:

- *Guía interactiva de estudio para el estudiante*
- *Cuestionarios*
- *Tareas para hacer en casa*

Medios para el estudiante



Essential Study Partner (ESP)

Es una herramienta esencial de repaso, interacción y autoevaluación. Los estudiantes tienen acceso a todo el ESP o a cada capítulo de la séptima edición de Química para realizar un repaso básico de los conceptos esenciales en 10 unidades.



Las animaciones ESP permiten a los estudiantes observar la actividad detrás de los conceptos químicos.

También vienen en el e-Text.

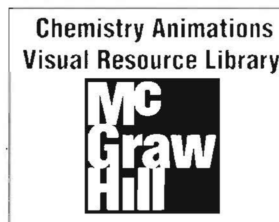


Las siguientes herramientas están disponibles en el OLC o en un cartucho:

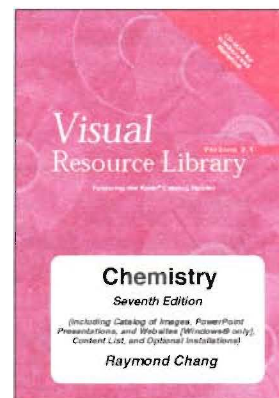
- Química, *séptima edición, Test Bank*
- *Instructor's Solutions Manual (problemas impares de este manual)*
- *Instructor's Manual*



- *Imágenes de la Visual Resource Library*
- *Descripciones de animaciones especificas*
- *Vínculo del Essential Study Partner con la página principal*
- *Lista de las preguntas más frecuentes en torno a Chemistry Animations VRL*



El CD-ROM incluye más de 300 animaciones que pueden utilizarse directamente o incluirse en su exposición.



Trae archivos electrónicos de imágenes a todo color en el texto. Utilice las imágenes o las presentaciones en PowerPoint diseñadas para cada capitulo.



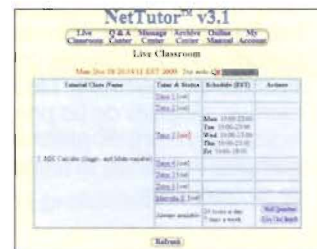
Motiva a los estudiantes a probar su nivel de comprensión y proporciona una manera divertida de repasar los conceptos.



Los términos clave vienen con definiciones y audio para mejorar la pronunciación, con la finalidad de que los estudiantes se familiaricen con el lenguaje de la química. Tambi[en se incluye en el e-Text.



Las sesiones e-Learning basadas en Química, séptima edición, vienen con animaciones y ejercicios interactivos del ESP. Lo anterior permite un repaso fácil, con apoyos visuales del contenido de cada capitulo. A todas las animaciones en la sesión e-Learning se les agregó un breve cuestionario.



Haga un clic en NetTutor cuando necesite ayuda adicional para resolver algún problema del final de capítulo.

Una guía para la séptima edición

Programa de arte: *El arte, a lo largo del texto, fue enriquecido con imágenes de las moléculas creadas por Raymond Chang mediante el programa de modelamiento molecular Spartan. Las imágenes les permiten a los estudiantes obtener un mayor entendimiento de la tridimensionalidad de las moléculas y de los detalles de las reacciones químicas. Buena parte del programa se revisó o es nuevo, y se destaca el uso de color.*

Icono de animación: *Este nuevo icono indica el material que se ilustra mediante una animación. Lo anterior les sirve a los estudiantes para repasar los conceptos más difíciles. Se hace referencia a 29 animaciones.*

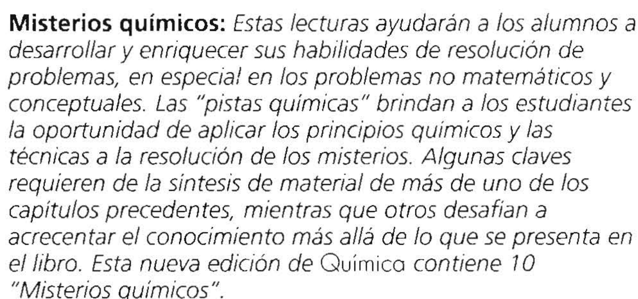
Icono de tabla periódica: *Este nuevo icono ilustra las propiedades de los elementos, de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica.*

Elementos que existen como moléculas diatómicas

La química en acción: *Se agregaron nuevos textos de "La química en acción" y se actualizaron muchos otros.*

Icono pedagógico: *Explicaciones paso a paso de las estrategias de resolución de problemas se resaltan mediante un icono especial puesto al margen.*

Ejemplos trabajados y ejercicios: *El estudio cuidadoso de ejemplos resueltos y numerados a lo largo de cada capítulo les ayudará a los estudiantes a desarrollar sus habilidades de resolución de problemas. El ejercicio que sigue a cada ejemplo les permite a los estudiantes comprobar su habilidad para resolver el tipo de problema ilustrado en el ejemplo. Las respuestas a los ejercicios se encuentran al final de cada capítulo, después de las preguntas y los problemas. El número de un problema similar se indica en el margen, junto al ejemplo, para propiciar la práctica adicional. Muchos de los ejemplos expuestos se revisaron de tal modo que es posible seguir con claridad los pasos de su resolución.*



Misterios químicos: *Estas lecturas ayudarán a los alumnos a desarrollar y enriquecer sus habilidades de resolución de problemas, en especial en los problemas no matemáticos y conceptuales. Las "pistas químicas" brindan a los estudiantes la oportunidad de aplicar los principios químicos y las técnicas a la resolución de los misterios. Algunas claves requieren de la síntesis de material de más de uno de los capítulos precedentes, mientras que otros desafían a acrecentar el conocimiento más allá de lo que se presenta en el libro. Esta nueva edición de* Química *contiene 10 "Misterios químicos".*

CAPÍTULO 1

Química: el estudio de los cambios



Los tres estados de la materia. Una varilla caliente transforma el hielo en agua y vapor.

Introducción

La química es una ciencia activa y en continuo crecimiento; tiene una importancia fundamental para nuestro mundo, tanto en el ámbito de la naturaleza como de la sociedad. Sus orígenes son muy antiguos, pero como se verá pronto, es también una ciencia moderna.

El estudio de la química empezará en un nivel macroscópico, en el cual se puede observar y medir los materiales de los que está formado el universo. En este capítulo se analizará el método científico, que proporciona los cimientos para la investigación no sólo en la química, sino en todas las demás ciencias. A continuación se estudiará cómo los científicos definen y caracterizan a la *materia*; luego se analizarán los sistemas de medición que se utilizan en el laboratorio. Finalmente, se dedicará un tiempo al aprendizaje del manejo de los resultados de las mediciones químicas y a la resolución de problemas. En el capítulo 2 se empezará a explorar el mundo microscópico de los átomos y las moléculas.

化学

Los caracteres chinos para la química significan "el estudio del cambio".

1.1 Química: una ciencia para el siglo XXI

La ***química*** es *el estudio de la materia y de los cambios que experimenta.* Es muy frecuente que a la química se le considere la ciencia central, ya que para los estudiantes de biología, física, geología, ecología y otras disciplinas, es esencial tener un conocimiento básico de la química. En efecto, la química es fundamental para nuestro estilo de vida; sin ella, tendríamos una vida más efímera en el sentido de vivir en condiciones primitivas: sin automóviles, electricidad, computadoras, discos compactos (CD) y muchos otros satisfactores cotidianos.

Aunque la química es una ciencia ancestral, sus fundamentos modernos se instituyeron en el siglo XIX, cuando los avances tecnológicos e intelectuales permitieron a los científicos separar sustancias en componentes aun más pequeños y, por consiguiente, explicar muchas de sus características físicas y químicas. El rápido desarrollo de una tecnología cada vez más sofisticada a lo largo del siglo XX, ha proporcionado incluso más medios para estudiar cosas que no pueden verse a simple vista. Mediante el uso de computadoras y microscopios electrónicos, los químicos pueden analizar, por ejemplo, la estructura de los átomos y las moléculas, unidades fundamentales en las que se basa el estudio de la química, así como diseñar nuevas sustancias con propiedades específicas, como fármacos y productos que hagan más agradable el ambiente del consumidor.

A medida que avanza el siglo XXI, es conveniente preguntarse qué parte de ciencia fundamental tendrá la química en este siglo. Es casi seguro que conservará una función fundamental en todas las áreas de la ciencia y la tecnología. Antes de empezar con el estudio de la materia y su transformación, se considerarán algunas de las fronteras que los químicos están explorando actualmente (figura 1.1). Cualesquiera que sean las razones para tomar un curso introductorio de química, al adquirir un buen conocimiento en este tema se podrá apreciar mejor su impacto en la sociedad y en los individuos.

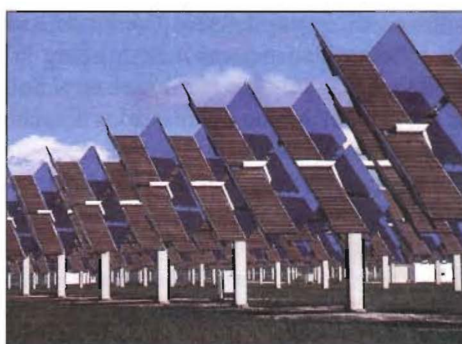
Salud y medicina

Tres logros principales en el siglo pasado han permitido prevenir y tratar las enfermedades: las medidas de salud pública que establecen los sistemas de sanidad para proteger de enfermedades infecciosas a gran cantidad de gente; la cirugía con anestesia, que permite a los médicos curar casos potencialmente fatales, como una apendicitis, y la introducción de vacunas y antibióticos que hacen posible prevenir la diseminación de enfermedades microbianas. La terapia génica promete ser la cuarta revolución en la medicina. (Un gen es la unidad fundamental de la herencia.) Varios miles de situaciones conocidas, que incluyen la fibrosis quística y la hemofilia, son ocasionadas por un daño heredado a un solo gen. Muchos otros padecimientos, como cáncer, enfermedades cardiovasculares, SIDA y artritis, provocan que el daño se propague a uno o más genes implicados en las defensas del organismo. En la terapia génica, un gen sano seleccionado se introduce a la célula de un paciente para curar o aliviar estos trastornos. Para llevar a cabo este procedimiento, un médico debe tener un conocimiento sólido de las propiedades químicas de los componentes moleculares que están implicados. El conocimiento del genoma humano, que contiene todo el material genético de nuestro cuerpo y una función esencial en terapia génica, se apoya fuertemente en las técnicas químicas.

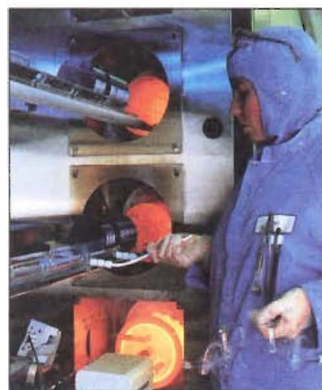
En la industria farmacéutica, los químicos investigan fármacos potentes con pocos o nulos efectos colaterales para tratar el cáncer, SIDA y muchas otras enfermedades, así como fármacos para aumentar el número de trasplantes exitosos de órganos. En una escala más amplia, los adelantos en el conocimiento de los mecanismos del envejecimiento llevarán a una vida más prolongada y saludable para la población mundial.



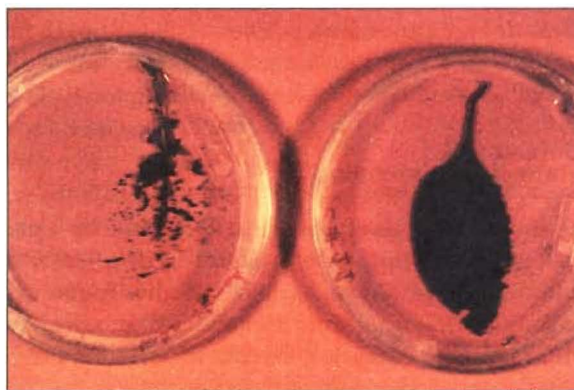
a)



b)



c)



d)

FIGURA 1.1 *a) Parte final de un equipo secuenciador de DNA. Cada carril muestra la secuencia (que se indica con diferentes colores) que se obtiene de muestras separadas de DNA. b) Celdas fotovoltaicas. c) Una oblea de silicio en proceso de fabricación. d) La hoja de la izquierda proviene de una planta de tabaco que no se sometió a modificación genética y se expuso a la acción de los gusanos del tabaco. La hoja de la derecha se modificó genéticamente y apenas la atacaron los gusanos. Se podría aplicar la misma técnica para proteger las hojas de otros tipos de plantas.*

La energía y el ambiente

La energía es un producto secundario de muchos procesos químicos, y a medida que la demanda de energía va en aumento tanto en los países con tecnología avanzada, por ejemplo Estados Unidos de América, como en aquellos que están en desarrollo, como China, los químicos trabajan afanosamente para encontrar nuevas fuentes de energía. Actualmente las principales fuentes de energía más comunes son los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). A la velocidad actual de consumo, se estima que las reservas de estos combustibles alcanzarán para otros 50 o 100 años, de ahí la urgencia para encontrar fuentes alternativas de energía.

La energía solar promete ser una fuente viable de energía para el futuro. Cada año la superficie de la Tierra recibe de la luz solar alrededor de 10 veces la energía contenida en todas las reservas conjuntas conocidas de carbón, aceite, gas natural y uranio. Sin embargo, mucha de esta energía es "desperdiciada" porque se vuelve a reflejar al espacio. Los enormes esfuerzos realizados en investigación durante los últimos 30 años, mostraron que la energía solar puede aprovecharse eficientemente de dos maneras. Una es la transformación directa de la luz solar en electricidad mediante el uso de dispositivos denominados *celdas fotovoltaicas*. La otra consiste en utilizar la luz solar para obtener hidrógeno a partir del agua. El hidrógeno generado alimenta posteriormente a una *celda combustible* para generar electricidad. Aunque han aumentado los conocimientos en los procesos científicos para convertir la energía solar a electricidad, la tecnología aún no se ha perfeccionado hasta el punto de que pueda producir electricidad a gran escala a un costo económicamente aceptable. Sin embargo, se proyecta que para el año 2050 la energía solar contribuirá con poco más del 50% para satisfacer las necesidades energéticas del mundo.

Otra fuente potencial de energía es la fisión nuclear, pero debido a la preocupación por los desechos radiactivos de los procesos de fisión para el ambiente, el futuro de la

industria nuclear en Estados Unidos de América es incierto. Los químicos pueden ayudar a desarrollar mejores métodos para la eliminación de los desechos nucleares. La fusión nuclear, proceso que ocurre en el Sol y otras estrellas, genera enormes cantidades de energía sin producir demasiados desechos radiactivos peligrosos. Dentro de unos 50 años, la fusión nuclear probablemente será una fuente sustancial de energía.

La producción y utilización de energía están estrechamente relacionadas con la calidad del ambiente. La desventaja principal de los combustibles fósiles es que, al quemarse, desprenden dióxido de carbono, un *gas de invernadero* (es decir, que promueve el calentamiento de la atmósfera terrestre), además de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, lo que ocasiona lluvia ácida y esmog. (El aprovechamiento de la energía solar no tiene tales efectos dañinos para el ambiente.) Los automóviles que consuman un combustible eficaz y que estén provistos de convertidores catalíticos más eficientes, ayudarán a reducir en forma drástica las perniciosas emisiones de los automóviles y a mejorar la calidad del aire en áreas con demasiado tráfico. Adicionalmente deberá predominar el uso de automóviles eléctricos equipados con baterías de larga duración, con lo cual también disminuirá la contaminación del aire.

Materiales y tecnología

En el siglo XX la investigación y el desarrollo de la química han dado nuevos materiales para mejorar notoriamente la calidad de vida, y contribuido con infinidad de métodos, al avance de la tecnología. Algunos ejemplos son los polímeros (incluidos el caucho y el nailon), la cerámica (como los utensilios de cocina), los cristales líquidos (como los de las pantallas electrónicas), los adhesivos (utilizados en el papel para notas), y los materiales de recubrimiento (por ejemplo, pinturas vinílicas).

¿Qué otros avances tecnológicos se esperan para el futuro inmediato? Una posibilidad son los materiales *superconductores* a temperatura ambiente. La electricidad se transporta por cables de cobre que no son conductores perfectos y, por consiguiente, se pierde, en forma de calor, alrededor del 20% de la energía eléctrica entre la planta de energía y el hogar, lo cual es un enorme desperdicio. Los superconductores son materiales que no tienen resistencia eléctrica y, por tanto, pueden conducir la electricidad sin pérdida de energía. Aunque se conoce desde hace 80 años el fenómeno de superconductividad a muy bajas temperaturas (más de 400 grados Fahrenheit por debajo del punto de congelación del agua) no fue sino hasta mediados de la década de 1980 cuando se logró un avance importante al demostrar que es posible fabricar materiales que se comportan como superconductores a (o casi) la temperatura ambiente. En esta búsqueda, ha sido importante la contribución de los químicos en el diseño y la síntesis de nuevos materiales que prometen ser útiles. En los próximos 30 años se verán superconductores de alta temperatura aplicados a gran escala en imágenes de resonancia magnética (IRM), en trenes elevados y en fusión nuclear.

Si se tuviera que mencionar un avance tecnológico que haya moldeado la vida más que ningún otro, ése sería la computadora. La "máquina" que dirige la constante revolución de las computadoras, es el microprocesador, diminuto chip de silicio que ha inspirado incontables inventos, como las computadoras portátiles y los equipos de fax. La eficiencia de un microprocesador se juzga por la velocidad con la que hace operaciones matemáticas, como la adición. El ritmo del progreso es tal que, desde su introducción, los microprocesadores han duplicado su velocidad cada 18 meses. La calidad de cualquier microprocesador depende de la pureza del chip de silicio y de la habilidad para añadir la cantidad necesaria de otras sustancias, por lo cual los químicos desempeñan una función importante en la investigación y en el desarrollo de los chips de silicio. Para el futuro, los científicos han empezado a explorar la posibilidad de la "computación molecular"; es decir, reemplazar el silicio con moléculas. Las ventajas de esto son que a ciertas moléculas se les puede inducir para que respondan a la luz y no a los electrones, de tal manera que en vez de computadoras electrónicas se tendrían computadoras ópti-

cas. Con la ingeniería genética apropiada, los científicos pueden sintetizar dichas moléculas utilizando microorganismos en lugar de grandes fábricas. Las computadoras ópticas también podrían tener una capacidad de memoria mucho mayor que las electrónicas.

Alimentos y agricultura

¿Cómo se podría lograr alimentar a la población mundial que aumenta con rapidez? En los países pobres, la agricultura ocupa alrededor de 80% de la fuerza laboral y la mitad del presupuesto de una familia promedio se gasta en comestibles. Ésta es una tremenda derrama de los recursos de una nación. Los factores que afectan la producción agrícola son la riqueza del suelo, los insectos y las enfermedades que dañan a los cultivos y la maleza que compite por los nutrientes. Además de la irrigación, los granjeros dependen de los fertilizantes y de los pesticidas para aumentar el rendimiento de los cultivos. Desde 1950, se ha utilizado la aplicación indiscriminada de potentes productos químicos para el tratamiento de los cultivos que son atacados por plagas. Con frecuencia, estas medidas han tenido graves efectos en el ambiente; aun el uso excesivo de fertilizantes es dañino para la tierra, el agua y el aire.

Para satisfacer las demandas de alimentación del siglo XXI, deben idearse nuevas estrategias para la agricultura. Ya se ha demostrado que, por medio de la biotecnología, es posible obtener cultivos más abundantes y de mejor calidad. Estas técnicas pueden aplicarse a diferentes productos agrícolas, no sólo para mejorar la producción, sino también para aumentar las cosechas anuales. Por ejemplo, se sabe que un tipo de bacteria produce una molécula proteica que es tóxica para las orugas. Al incorporar en los cultivos el gen que codifica esta toxina, las plantas pueden protegerse por sí mismas sin necesidad de utilizar pesticidas. Los científicos también han encontrado un modo de prevenir la reproducción de la plaga de insectos. Los insectos se comunican entre sí al producir y reaccionar ante moléculas especiales llamadas feromonas. Con la identificación y síntesis de las feromonas implicadas en el apareamiento de los insectos, es posible interferir con el ciclo reproductivo normal de las plagas comunes; por ejemplo, se puede inducir el apareamiento temprano de los insectos o engañar a las hembras para que se apareen con machos estériles. Además, los químicos tienen la posibilidad de idear los medios para aumentar la producción de fertilizantes que sean menos nocivos para el ambiente, así como producir sustancias que eliminen selectivamente a las hierbas nocivas.

1.2 El estudio de la química

En comparación con otros temas, es común creer que la química es más difícil, al menos en el nivel introductorio. Hay algo de justificación para esta creencia: por un lado, la química tiene un vocabulario muy especializado. Sin embargo, aunque para el lector este curso de química fuera el primero, en realidad está más familiarizado con el tema de lo que piensa. En todas las conversaciones se escuchan términos que tienen relación con la química, aunque no se utilicen en el sentido científico correcto. Algunos ejemplos son "electrónica", "salto cuántico", "equilibrio", "catalizador", "reacción en cadena" y "masa crítica". Además, cuando alguien cocina alimentos, ¡está haciendo química! Por la experiencia adquirida en la cocina, se sabe que el aceite y el agua no se mezclan y que el agua se evapora cuando se hierve en la estufa. Los principios de la química y de la física se aplican cuando se utiliza bicarbonato de sodio para fermentar el pan, se elige una olla de presión para reducir el tiempo de cocción de la sopa, se añade ablandador de carne a un asado, se exprime jugo de limón a las rebanadas de peras para evitar que se pongan cafés o al pescado para quitarle su olor, o cuando se añade vinagre al agua en los huevos escalfados. Todos los días observamos estos cambios sin pensar en su naturaleza quími-



FIGURA 1.2 *Un automóvil con la carrocería muy oxidada. La corrosión del hierro cuesta, a la economía de Estados Unidos, decenas de miles de millones de dólares cada año.*

ca. El propósito de este texto es hacer que el lector piense como un químico, que busque en el *mundo macroscópico*, las cosas que podemos ver, tocar y medir directamente, y que visualice las partículas y acontecimientos del *mundo microscópico* que no se pueden experimentar sin la tecnología moderna y sin la imaginación.

Al principio, a algunos estudiantes les parecerá confuso que su instructor de química y los libros de texto parecen ir y venir entre el mundo macroscópico y el microscópico. Sólo debe tenerse en cuenta que los datos de la mayoría de las investigaciones químicas, provienen de observaciones de fenómenos a gran escala; pero las explicaciones por lo general se encuentran en lo que no se ve, y en parte, en el mundo microscópico imaginado de los átomos y de las moléculas. En otras palabras, los químicos con frecuencia *ven* una cosa (en el mundo macroscópico) y *piensan* otra (en el mundo microscópico). Por ejemplo, al observar la carrocería oxidada del automóvil de la figura 1.2, un químico podría pensar en las propiedades fundamentales de los átomos individuales de hierro y cómo interactúan estas unidades con otros átomos y moléculas para producir el cambio observado.

1.3 El método científico

Todas las ciencias, incluidas las sociales, utilizan variantes de lo que se denomina el ***método científico***, *un enfoque sistemático para la investigación*. Por ejemplo, un psicólogo que quiere saber cómo afecta el ruido la capacidad de las personas para aprender química, y un químico interesado en medir el calor liberado cuando se quema hidrógeno en presencia de aire, seguirán más o menos el mismo procedimiento para llevar a cabo sus investigaciones. El primer paso es definir con claridad el problema; el siguiente radica en desarrollar experimentos, hacer observaciones cuidadosas y anotar la información o *datos* del sistema, que es la parte del universo que se investiga. (En los dos ejemplos anteriores, los sistemas son el grupo de gente que estudiarán los psicólogos y una mezcla de hidrógeno y aire.)

Los datos obtenidos en una investigación pueden ser tanto ***cualitativos***, es decir, *observaciones generales acerca del sistema*, como ***cuantitativos***, *que consisten en números obtenidos al hacer diversas mediciones del sistema*. En general, los químicos utilizan símbolos estandarizados y ecuaciones para anotar sus mediciones y observacio-

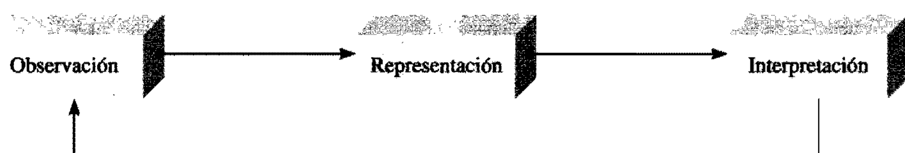


FIGURA 1.3 *Los tres niveles del estudio de la química y su relación. La observación se refiere a sucesos en el mundo macroscópico; los átomos y las moléculas constituyen el mundo microscópico. La representación es la descripción científica abreviada de un experimento por medio de símbolos y ecuaciones químicas. Los químicos utilizan su conocimiento sobre los átomos y moléculas para explicar el fenómeno observado.*

nes. Esta forma de representación no sólo simplifica el proceso de llevar los registros, sino que también forma la base común para la comunicación con otros químicos.

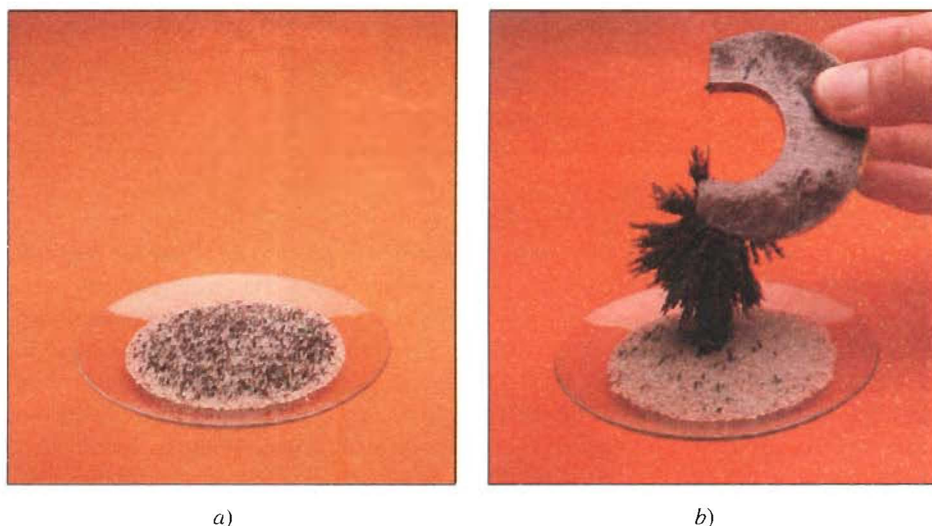
Una vez que los experimentos se han completado y se cuenta con los datos suficientes, el siguiente paso en el método científico es la interpretación, lo que significa que los científicos intentan explicar el fenómeno observado. Con fundamento en los datos reunidos, el investigador formula una ***hipótesis**, es decir, una explicación tentativa para una serie de observaciones.* Se programan otros experimentos para probar la validez de la hipótesis en tantas formas como sea posible, y el procedimiento empieza de nuevo. En la figura 1.3 se resumen las principales etapas del proceso de investigación.

Una vez que se haya reunido una cantidad suficiente de datos, es aconsejable resumir la información en forma concisa, como una ley. En la ciencia, una ***ley** es un enunciado conciso, verbal o matemático, de una relación entre fenómenos que siempre se repite bajo las mismas condiciones.* Por ejemplo, la segunda ley del movimiento formulada por Sir Isaac Newton, conocida desde el nivel bachillerato, establece que la fuerza es igual a la masa por la aceleración ($F = ma$). El significado de esta ley es que un aumento en la masa o en la aceleración de un objeto siempre llevará a un aumento proporcional de su fuerza; y por el contrario, una disminución en la masa o en la aceleración, siempre se acompañará de una disminución de la fuerza.

Las hipótesis que resisten muchas pruebas experimentales para verificar su validez se convierten en teorías. Una ***teoría** es un principio unificador que explica un grupo de hechos y las leyes que se basan en éstos.* Las teorías también son probadas constantemente. Si con los experimentos se demuestra que una teoría es incorrecta, entonces deberá descartarse o modificarse hasta que sea congruente con las observaciones experimentales. Aprobar o descartar una teoría puede llevar años o incluso siglos; es posible que esto se deba en parte a que no se cuenta con la tecnología adecuada. Un ejemplo concreto es la teoría atómica, que se estudiará en el capítulo 2. Llevó más de 2 000 años demostrar este principio fundamental de la química propuesto por Demócrito, un filósofo de la antigua Grecia. Un ejemplo más actual es la teoría del Big Bang acerca del origen del universo, que se estudia en la página 12.

El progreso científico rara vez se logra en una forma rígida, paso a paso. En ocasiones una ley precede a una teoría; otras veces sucede lo contrario. Quizá dos científicos empiecen a trabajar en un proyecto con exactamente el mismo objetivo, pero al final, pueden tomar direcciones distintas por completo. Los científicos, después de todo, son humanos, y en sus formas de pensar y de trabajar influyen sus antecedentes, su entrenamiento y personalidad.

El desarrollo de la ciencia ha sido irregular y algunas veces ilógico. Los grandes descubrimientos suelen ser producto de las contribuciones y experiencia acumulada de muchos investigadores, aunque el crédito por haber formulado una ley o una teoría por lo general se otorga a un solo individuo. Existe, por supuesto, una cierta dosis de suerte en los descubrimientos científicos, pero se ha dicho que "la suerte favorece a las mentes preparadas". Corresponde a una persona preparada y alerta reconocer el significado de un descubrimiento accidental y obtener el máximo provecho de ello. La mayor parte de las veces, el público sólo conoce los acontecimientos científicos espectaculares. Sin embargo, por cada historia exitosa existen cientos de casos en los que los científicos han pasado años trabajando en proyectos que finalmente terminaron siendo infructuosos, o en los que los resultados exitosos vinieron sólo después de muchos errores y en forma tan lenta que no fueron tan celebrados por el mundo. No obstante, hasta las



a) b)

FIGURA 1.4 *Separación de virutas de hierro de una mezcla heterogénea. La misma técnica se utiliza a gran escala para separar hierro y acero de objetos no magnéticos como aluminio, vidrio y plástico.*

investigaciones infructuosas también contribuyen al avance continuo del conocimiento del universo. Es el amor por la investigación lo que mantiene a muchos científicos en el laboratorio.

1.4 Clasificación de la materia

Al principio del capítulo se definió la química como el estudio de la materia y los cambios que experimenta. La ***materia*** es *cualquier cosa que ocupa un espacio y que tiene masa*. La materia es cualquier cosa que se puede ver y tocar (como agua, tierra y árboles) o no (como el aire). Así, cada cosa del universo tiene una relación "química".

Los químicos distinguen varios subtipos de materia según su composición y propiedades. La clasificación de la materia comprende las sustancias, las mezclas, los elementos y los compuestos, así como los átomos y las moléculas, que se estudiarán en el capítulo 2.

Sustancias y mezclas

Una ***sustancia*** *es una forma de materia que tiene una composición definida (constante) y propiedades características*. Algunos ejemplos son el agua, el amoniaco, el azúcar (sacarosa), el oro y el oxígeno. Las sustancias difieren entre sí en su composición y pueden identificarse por su apariencia, olor, sabor y otras propiedades.

Una ***mezcla*** es *una combinación de dos o más sustancias en la cual las sustancias conservan sus propiedades características*. Algunos ejemplos familiares son el aire, las bebidas gaseosas, la leche y el cemento. Las mezclas no tienen una composición constante, por tanto, las muestras de aire recolectadas de varias ciudades probablemente tendrán una composición distinta debido a sus diferencias en altitud y contaminación, entre otros factores.

Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas. Cuando una cucharada de azúcar se disuelve en agua, obtenemos una ***mezcla homogénea***, es decir, *la composición de la mezcla es la misma en toda la disolución*. Sin embargo, si se juntan arena y virutas de hierro permanecerán como tales (figura 1.4). Este tipo de mezcla se conoce como ***mezcla heterogénea*** *debido a que su composición no es uniforme*.

Cualquier mezcla, ya sea homogénea o heterogénea, se puede formar y volver a separar en sus componentes puros por medios físicos, sin cambiar la identidad de dichos componentes. Así, el azúcar se puede separar de la disolución acuosa al calentar y evaporar la disolución hasta que se seque. Si se condensa el vapor de agua liberado, es posible obtener el componente agua. Para separar los componentes de la mezcla de hierro y arena, se puede utilizar un imán para recuperar las virutas de hierro, ya que el imán no atrae a la arena [véase la figura 1.4*b*]. Después de la separación, no habrá ocurrido cambio alguno en las propiedades de los componentes de la mezcla.

Elementos y compuestos

Las sustancias pueden ser elementos o compuestos. Un ***elemento*** *es una sustancia que no se puede separar en sustancias más simples por medios químicos.* Hasta la fecha, se han identificado 115 elementos, de los cuales 83 se encuentran en forma natural en la Tierra. Los demás se han obtenido por medios científicos a través de procesos nucleares que se estudiarán en el capítulo 23 de este texto.

Por conveniencia, los químicos representan a los elementos mediante símbolos de una o dos letras. La primera letra *siempre* es mayúscula, pero la siguiente siempre es minúscula. Por ejemplo, Co es el símbolo del elemento cobalto, mientras que CO es la fórmula de la molécula de monóxido de carbono. En la tabla 1.1 se muestran los nombres y símbolos de algunos de los elementos más comunes; en la cubierta interior de este texto se da una lista completa de ellos. Los símbolos de algunos elementos derivan de sus nombres en latín, por ejemplo, Au de *aurum* (oro), Fe de *ferrum* (hierro) y Na de *natrium* (sodio), pero la mayoría derivan de su nombres en inglés. En el apéndice 1 se da una lista de los orígenes de los nombres de los elementos y de los científicos que los descubrieron.

Los átomos de la mayoría de los elementos pueden interactuar con otros para formar compuestos. Por ejemplo, el agua se forma por la combustión del hidrógeno gaseoso en presencia de oxígeno gaseoso. El agua tiene propiedades muy diferentes de aquellas de los elementos que le dieron origen; está formada por dos partes de hidrógeno y una parte de oxígeno. Esta composición no cambia, sin importar si el agua proviene de un grifo de Estados Unidos de América, de un lago de Mongolia o de las capas de hielo de Marte. En consecuencia, el agua es un ***compuesto,*** *una sustancia formada por átomos de dos o más elementos unidos químicamente en proporciones definidas.* A diferencia de las mezclas, los compuestos sólo pueden separarse en sus componentes puros por medios químicos.

Tabla 1.1 Algunos elementos comunes y sus símbolos

Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo
Aluminio	Al	Cromo	Cr	Oro	Au
Arsénico	As	Estaño	Sn	Oxígeno	O
Azufre	S	Flúor	F	Plata	Ag
Bario	Ba	Fósforo	P	Platino	Pt
Bismuto	Bi	Hidrógeno	H	Plomo	Pb
Bromo	Br	Hierro	Fe	Potasio	K
Calcio	Ca	Magnesio	Mg	Silicio	Si
Carbono	C	Manganeso	Mn	Sodio	Na
Cloro	Cl	Mercurio	Hg	Tungsteno	W
Cobalto	Co	Níquel	Ni	Yodo	I
Cobre	Cu	Nitrógeno	N	Zinc	Zn

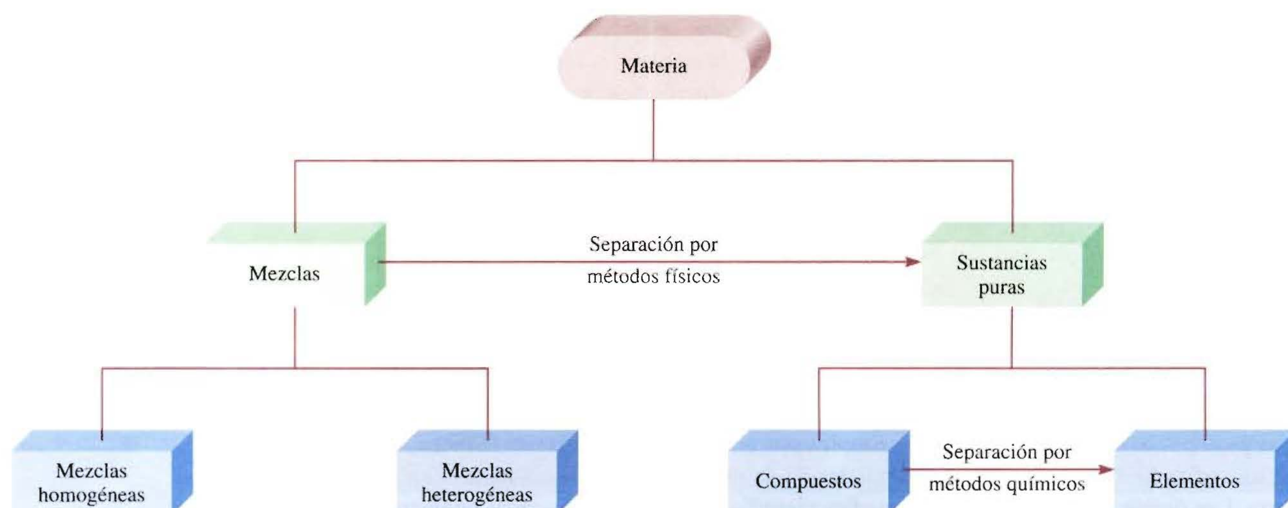


FIGURA 1.5 *Clasificación de la materia.*

La relación entre elementos, compuestos y otras categorías de la materia, se resumen en la figura 1.5.

1.5 Los tres estados de la materia

Todas las sustancias pueden existir, al menos en principio, en los tres estados: sólido, líquido y gaseoso. Como muestra la figura 1.6, los gases difieren de los sólidos y de los líquidos en la distancia de separación entre las moléculas. En un sólido, las moléculas se mantienen unidas en forma organizada, con poca libertad de movimiento. Las moléculas en un líquido están unidas, pero no en una posición tan rígida, y se pueden mover libremente entre ellas. En un gas, las moléculas están separadas por distancias que son grandes en comparación con el tamaño de las moléculas.

Los tres estados de la materia pueden ser convertibles entre ellos sin que cambie la composición de la sustancia. Un sólido (por ejemplo el hielo) se fundirá por calentamiento y formará un líquido (agua). (La temperatura a la cual sucede esta transición se

FIGURA 1.6 *Una visión microscópica de un sólido, un líquido y un gas.*

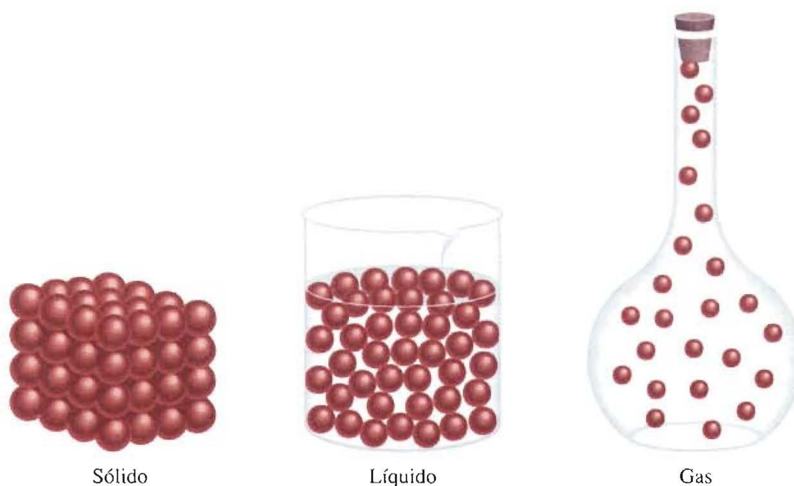




FIGURA 1.7 *Los tres estados de la materia. Una varilla caliente transforma el hielo en agua y vapor.*

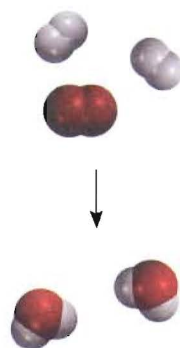
denomina *punto de fusión.*) El calentamiento ulterior convertirá el líquido en gas. (Esta conversión se lleva a cabo en el *punto de ebullición del líquido.*) Por otro lado, el enfriamiento de un gas lo condensará para formar un líquido. Cuando el líquido se enfría aún más, se congelará y se formará un sólido. La figura 1.7 muestra los tres estados del agua.

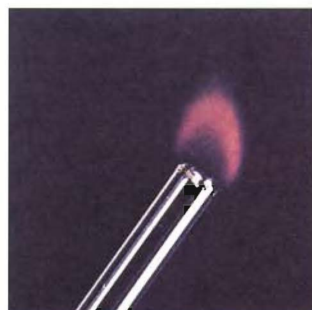
1.6 Propiedades físicas y químicas de la materia

Las sustancias se caracterizan por sus propiedades y por su composición. El color, punto de fusión y punto de ebullición son propiedades físicas. *Una **propiedad física** se puede medir y observar sin que cambie la composición o identidad de la sustancia.* Por ejemplo, es posible determinar el punto de fusión del hielo calentando un trozo de él y registrando la temperatura a la cual se transforma en agua. El agua difiere del hielo sólo en apariencia, no en su composición, por lo que este cambio es físico; es posible congelar el agua para recuperar el hielo original. Por tanto, el punto de fusión de una sustancia es una propiedad física. De igual manera, cuando se dice que el helio gaseoso es más ligero que el aire, se hace referencia a una propiedad física.

Por otro lado, el enunciado "el hidrógeno gaseoso se quema en presencia de oxígeno gaseoso para formar agua" describe una ***propiedad química*** del hidrógeno, ya que *para observar esta propiedad se debe efectuar un cambio químico,* en este caso la combustión. Después del cambio, los gases originales, hidrógeno y oxígeno, habrán desaparecido y quedará una sustancia química distinta, el agua. *No* es posible recuperar el hidrógeno del agua por medio de un cambio físico como la ebullición o la congelación.

Cada vez que se prepara un huevo cocido se produce un cambio químico. Al ser sometido a una temperatura de aproximadamente 100°C, tanto la clara como la yema experimentan cambios que modifican no sólo su aspecto físico, sino también su composición. Al comerse, cambia otra vez la composición del huevo por efecto de las sustancias presentes en el organismo, denominadas *enzimas*. Esta acción digestiva es otro ejemplo de un cambio químico. Lo que sucede durante la digestión depende de las propiedades químicas tanto de los alimentos como de las enzimas implicadas.





El hidrógeno se quema en presencia del aire para formar agua.

El helio primitivo y la teoría del Big Bang

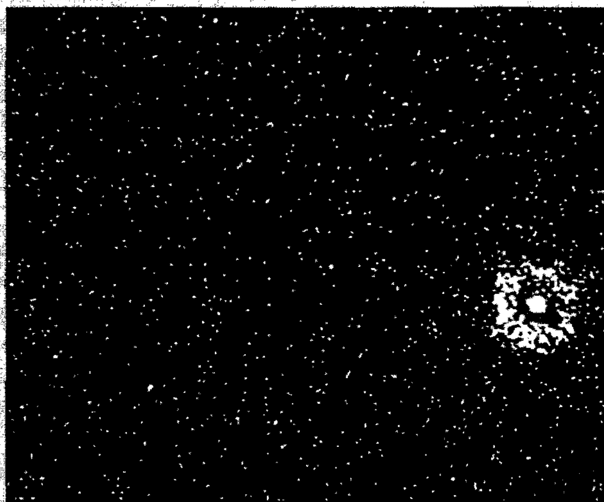
¿De dónde venimos? ¿Cómo se originó el universo? Los seres humanos se han hecho estas preguntas desde que fueron capaces de razonar. Las investigaciones que se han realizado para responder estas interrogantes son un ejemplo del método científico.

En la década de los cuarenta, el físico ruso-norteamericano George Gamow estableció la hipótesis de que el universo se originó en una explosión gigantesca denominada *Big Bang* ocurrida hace miles de millones de años. En sus primeros instantes, el universo ocupaba un pequeñísimo volumen y su temperatura era tan alta que no es posible de imaginar. Esta abrasadora bola de fuego de radiación mezclada con partículas microscópicas de materia se fue enfriando gradualmente, lo suficiente para que se formaran los átomos. Por influencia de la gravedad, esos átomos se juntaron en cúmulos para formar miles de millones de galaxias, incluyendo la nuestra, denominada Vía Láctea.

La idea de Gamow es sumamente interesante y provocativa. Se ha sometido a numerosas pruebas experimentales. Primero, las mediciones mostraron que el universo está en expansión; es decir, las galaxias se están alejando unas de otras a velocidades enormes. Este hecho es consistente con el nacimiento explosivo del universo. Imaginando la expansión en retroceso, como una película que se regresa, los astrónomos han deducido que el universo nació hace aproximadamente 15 mil millones de años. La segunda observación que apoya la hipótesis de Gamow es la detección de *radiación cósmica de fondo*. Durante miles de millones de años el universo incandescente se ha enfriado ¡a no más de 3 K (–270°C)! A esta temperatura la mayor parte de la energía está en la región de la radiación de microondas. Como el Big Bang pudo haber ocurrido simultáneamente a la formación del pequeñísimo volumen del universo, la radiación generada podría haber llenado todo el universo. Por tanto, la radiación debería ser la misma en cualquier dirección que se observara. En efecto, las señales de microondas registradas por los astrónomos son *independientes* de la dirección.

La tercera pieza de evidencia que apoya la hipótesis de Gamow es el descubrimiento del helio primitivo. Los científicos creen que el helio y el hidrógeno (los elementos más ligeros) fueron los primeros elementos formados en las etapas iniciales de la evolución cósmica. (Se piensa que los elementos más pesados, como el carbono, nitrógeno y oxígeno, se originaron mediante reacciones nucleares que involucraron al hidrógeno y al helio en el centro de las estrellas.) De ser así, se habría dispersado un gas difuso, formado por hidrógeno y helio, a través de todo el universo naciente mucho antes de que se formaran las galaxias. En 1995, los astrónomos analizaron la luz ultravioleta de un lejano *quasar* (una poderosa fuente de luz y de señales de radio que se supone era una galaxia que hizo explosión en los márgenes del universo) y encontraron que una parte de la luz era absorbida por los átomos de helio en su camino a la Tierra. Como este quasar particular está a más de 10 mil millones de años luz (un año luz es la distancia que recorre la luz en un año), la luz que logra llegar a la Tierra revela acontecimientos que ocurrieron hace 10 mil millones de años. ¿Por qué no se detectó mayor abundancia de hidrógeno? Un átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón, que es arrancado por la luz de un quasar en un proceso conocido como *ionización*. Los átomos de hidrógeno ionizados no pueden absorber ninguna luz del quasar. Por otro lado, el átomo de helio tiene dos electrones; la radiación puede quitarle un electrón, pero no siempre los dos. Los átomos de helio ionizados aún pueden absorber la luz, por lo cual es posible detectarlos.

Los defensores de la explicación de Gamow recibieron con regocijo la detección del helio en los extremos del universo. Como un reconocimiento a toda la evidencia acumulada, los científicos actualmente se refieren a la hipótesis de Gamow como la teoría del Big Bang.



La fotografía muestra una galaxia lejana e incluye la posición de un quasar.

Todas las propiedades de la materia que se pueden medir, pertenecen a una de dos categorías: propiedades extensivas y propiedades intensivas. El valor medido de una ***propiedad extensiva*** *depende de la cantidad de materia considerada*. La ***masa***, que *es la cantidad de materia en una cierta muestra de una sustancia*, es una propiedad extensiva. Más materia significa más masa. Los valores de una misma propiedad extensiva se pueden sumar. Por ejemplo, dos monedas de cobre tendrán la masa resultante de la suma de las masas individuales de cada moneda, así como la longitud de dos canchas de tenis es la suma de la longitud de cada una de ellas. El ***volumen***, definido como *longitud elevada al cubo*, es otra propiedad extensiva. El valor de una cantidad extensiva depende de la cantidad de materia.

El valor medido de una ***propiedad intensiva*** *no depende de cuánta materia se considere*. La ***densidad***, definida como *la masa de un objeto dividida entre su volumen*, es una propiedad intensiva. La temperatura es también una propiedad intensiva. Suponga que se tienen dos recipientes de agua a la misma temperatura; si se mezclan en un recipiente grande, la temperatura de esta mayor cantidad de agua será la misma que la del agua de los recipientes separados. A diferencia de la masa, la longitud y el volumen, la temperatura y otras propiedades intensivas no son aditivas.

1.7 Mediciones

Las mediciones que hacen los químicos se utilizan a menudo en cálculos para obtener otras cantidades relacionadas. Existen diferentes instrumentos que permiten medir las propiedades de una sustancia: con la cinta métrica se miden longitudes, mientras que con la bureta, la pipeta, la probeta graduada y el matraz volumétrico se miden volúmenes (figura 1.8); con la balanza se mide la masa, y con el termómetro la temperatura. Estos instrumentos permiten hacer mediciones de ***propiedades macroscópicas***, es decir, *que pueden ser determinadas directamente*. Las ***propiedades microscópicas***, *a escala atómica o molecular, se deben determinar por un método indirecto*, como se verá en el capítulo siguiente.

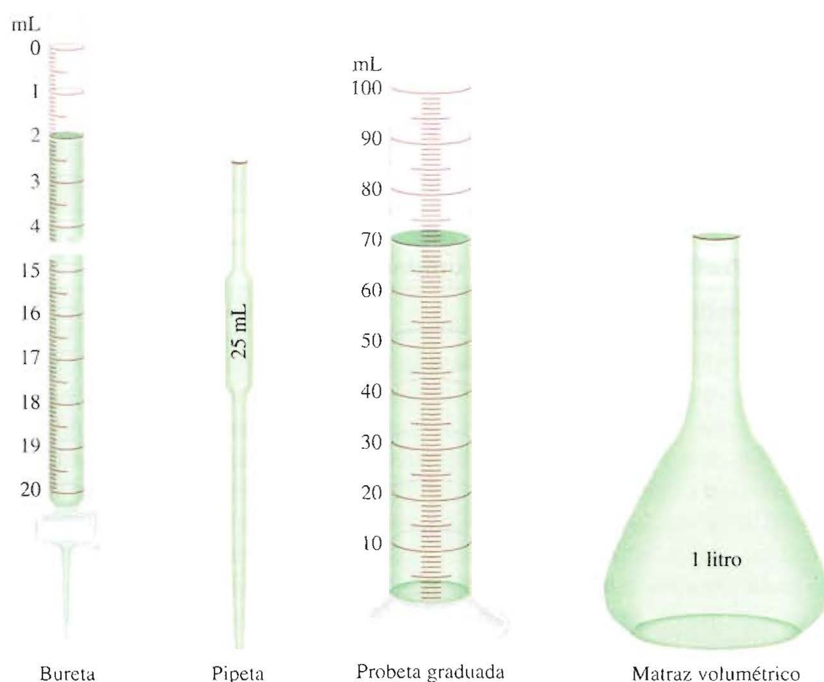


FIGURA 1.8 *Algunos materiales de medición comunes de un laboratorio de química. Éstos no están dibujados a escala unos respecto de otros. Sus usos se estudiarán en el capítulo 4.*

Una cantidad medida suele escribirse como un número con una unidad apropiada. Así, decir que la distancia en automóvil entre Nueva York y San Francisco por cierta carretera es 5 166 no tiene significado. Se debe especificar que la distancia es de 5 166 kilómetros. Lo mismo es válido en la química; las unidades son indispensables para expresar en forma correcta las mediciones.

Unidades del SI

Durante muchos años los científicos expresaron las mediciones en *unidades métricas*, relacionadas entre sí decimalmente; es decir, en potencias de 10. Sin embargo, en 1960, la Conferencia General de Pesas y Medidas, que es la autoridad internacional del sistema de unidades, propuso un sistema métrico revisado y actualizado, al que denominó ***Sistema Internacional de Unidades*** (abreviado ***SI***, del francés *Système Internationale d'Unites*). En la tabla 1.2 se muestran las siete unidades SI fundamentales; las demás unidades de medición se pueden derivar de estas unidades. Como las unidades métricas, las unidades SI cambian en forma decimal por medio de una serie de prefijos, como se muestra en la tabla 1.3. En este texto se utilizarán tanto las unidades métricas como las unidades SI.

Las mediciones que se utilizan con frecuencia en el estudio de la química son tiempo, masa, volumen, densidad y temperatura.

Masa y peso

Los términos "masa" y "peso" a menudo se usan en forma equivalente, sin embargo, estrictamente hablando, son cantidades distintas. La *masa* es una medida de la cantidad de materia en un objeto, mientras que el ***peso***, desde el punto de vista técnico, es *la fuerza que ejerce la gravedad sobre el objeto*. Una manzana que cae de un árbol es atraída por la gravedad de la Tierra. La masa de la manzana es constante y no depende de

Tabla 1.2 Unidades SI básicas

Cantidad fundamental	Nombre de la unidad	Símbolo
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Corriente eléctrica	ampere	A
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Intensidad luminosa	candela	cd

Tabla 1.3 Prefijos utilizados con unidades SI

Prefijo	Símbolo	Significado	Ejemplo
Tera-	T	1 000 000 000 000, o 10^{12}	1 terámetro (Tm) = 1×10^{12} m
Giga-	G	1 000 000 000, o 10^{9}	1 gigámetro (Gm) = 1×10^{9} m
Mega-	M	1 000 000, o 10^{6}	1 megámetro (Mm) = 1×10^{6} m
Kilo-	k	1 000, o 10^{3}	1 kilómetro (km) = 1×10^{3} m
Deci-	d	1/10, o 10^{-1}	1 decímetro (dm) = 0.1 m
Centi-	c	1/100, o 10^{-2}	1 centímetro (cm) = 0.01 m
Mili-	m	1/1 000, o 10^{-3}	1 milímetro (mm) = 0.001 m
Micro-	μ	1/1 000 000, o 10^{-6}	1 micrómetro (μm) = 1×10^{-6} m
Nano-	n	1/1 000 000 000, o 10^{-9}	1 nanómetro (nm) = 1×10^{-9} m
Pico-	p	1/1 000 000 000 000, o 10^{-12}	1 picómetro (pm) = 1×10^{-12} m

su posición, lo que sí sucede con su peso. Por ejemplo, en la superficie de la Luna, la manzana pesaría sólo una sexta parte de lo que pesa en la Tierra; esto se debe a que la gravedad en la Luna es de sólo un sexta parte de la gravedad de la Tierra. La menor gravedad de la Luna permite que los astronautas salten sin dificultad en su superficie a pesar del voluminoso traje y equipo. Los químicos están interesados principalmente en la masa, que puede determinarse con una balanza; extrañamente, al proceso de medición de la masa se le denomina *pesada*.



Un astronauta en la superficie de la Luna.

La unidad SI fundamental de masa es el *kilogramo* (kg), pero en la química, es más conveniente usar una unidad más pequeña, *el gramo* (g):

$$1\ \text{kg} = 1\,000\ \text{g} = 1 \times 10^3\ \text{g}$$

Volumen

La unidad SI de longitud es el *metro* (m) y la unidad de volumen derivada del SI es el *metro cúbico* (m^3). Sin embargo, es común que los químicos trabajen con volúmenes mucho menores, como son el centímetro cúbico (cm^3) y el decímetro cúbico (dm^3):

$$1\ \text{cm}^3 = (1 \times 10^{-2}\ \text{m})^3 = 1 \times 10^{-6}\ \text{m}^3$$
$$1\ \text{dm}^3 = (1 \times 10^{-1}\ \text{m})^3 = 1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$$

Otra unidad común de volumen es el *litro* (L). Un ***litro*** se define como *el volumen que ocupa un decímetro cúbico*. El volumen de un litro es igual a 1 000 mililitros (mL) o 1 000 cm^3:

$$\begin{aligned} 1\ \text{L} &= 1\,000\ \text{mL} \\ &= 1\,000\ \text{cm}^2 \\ &= 1\ \text{dm}^3 \end{aligned}$$

y un mililitro es igual a un centímetro cúbico:

$$1\ \text{mL} = 1\ \text{cm}^3$$

En la figura 1.9 se comparan los tamaños relativos de dos volúmenes. Aunque el litro no es una unidad del SI, los volúmenes normalmente se expresan en litros y en mililitros.

Densidad

La ecuación para densidad es

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

o

$$d = \frac{m}{V}$$

donde *d*, *m* y *V* significan densidad, masa y volumen, respectivamente. Como la densidad es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de masa presente, para un material dado, la relación de masa a volumen siempre es la misma; en otras palabras, *V* aumenta conforme aumenta *m*.

La unidad derivada del SI para la densidad es kilogramo por metro cúbico (kg/m^3). Esta unidad es demasiado grande para la mayoría de las aplicaciones en química; por lo que la unidad gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y su equivalente (g/mL), se utilizan más a menudo para expresar las densidades de sólidos y líquidos. Como las densidades de los gases son muy bajas, para ello se emplea la unidad de gramos por litro (g/L):

$$1\ \text{g/cm}^3 = 1\ \text{g/mL} = 1\,000\ \text{kg/m}^3$$
$$1\ \text{g/L} = 0.001\ \text{g/mL}$$

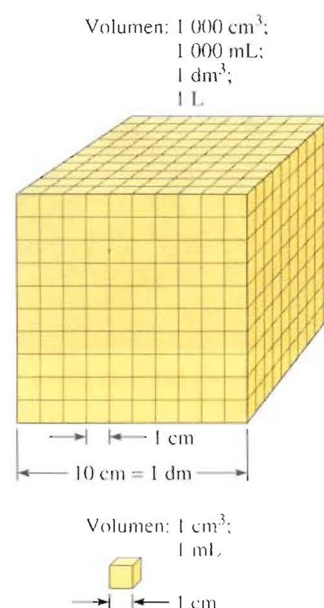


FIGURA 1.9 *Comparación de dos volúmenes, 1 mL y 1 000 mL.*

Los ejemplos 1.1 y 1.2 muestran cálculos de densidad. Una observación importante es que para la resolución de problemas, es de utilidad hacerse las siguientes preguntas con respecto a la interpretación de la respuesta de un problema numérico: 1) ¿Son correctas las unidades? 2) ¿El resultado tiene el número de cifras significativas adecuado? (El tema sobre cifras significativas se estudiará en la sección 1.8.) 3) ¿Es razonable el resultado? Por lo general se subestima la pregunta 3, pero es muy importante. La química es una ciencia experimental y las respuestas deben tener sentido en términos de especies reales en el mundo real. Si se ha abordado el problema de manera incorrecta o se tiene un error de cálculo, con frecuencia resulta obvio cuando se observa que el resultado es demasiado grande o demasiado pequeño para la cantidad que se utilizó de materia prima.



Lingotes de oro.

Ejemplo 1.1 El oro es un metal precioso químicamente inerte. Se utiliza principalmente en joyería, para piezas dentales y en aparatos electrónicos. Un lingote de oro con una masa de 301 g tiene un volumen de 15.6 cm³. Calcule la densidad del oro.

Razonamiento y solución Se tiene la masa y el volumen y se pide que se calcule la densidad. Por tanto, a partir de la ecuación (1.1), se escribe

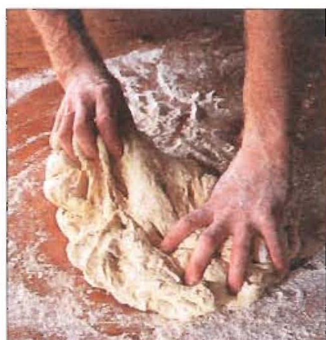
$$d = \frac{m}{V}$$

$$= \frac{301\ \text{g}}{15.6\ \text{cm}^3}$$

$$= 19.3\ \text{g}/\text{cm}^3$$

Problemas similares: 1.21, 1.22

Ejercicio Una pieza de platino metálico con una densidad de 21.5 g/cm³ tiene un volumen de 4.49 cm³ ¿Cuál es su masa?



Durante la fermentación del pan se produce etanol.

Ejemplo 1.2 La densidad del etanol, un líquido incoloro conocido comúnmente como alcohol de grano, es 0.798 g/mL. Calcule la masa de 17.4 mL del líquido.

Razonamiento y solución En este caso se cuenta con la densidad y el volumen de un líquido y se pide el cálculo de la masa del líquido. Al reorganizar la ecuación (1.1) se tiene

$$m = d \times V$$

$$= 0.798 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 17.4\ \text{mL}$$

$$= 13.9\ \text{g}$$

Problemas similares: 1.21, 1.22

Ejercicio La densidad del ácido sulfúrico del acumulador de automóvil es 1.41 g/mL. Calcule la masa de 242 mL del líquido.

Escalas de temperatura

Actualmente se utilizan tres escalas de temperatura. Sus unidades son °F (grados Fahrenheit), °C (grados Celsius) y K (kelvin). En la escala Fahrenheit, que es la más

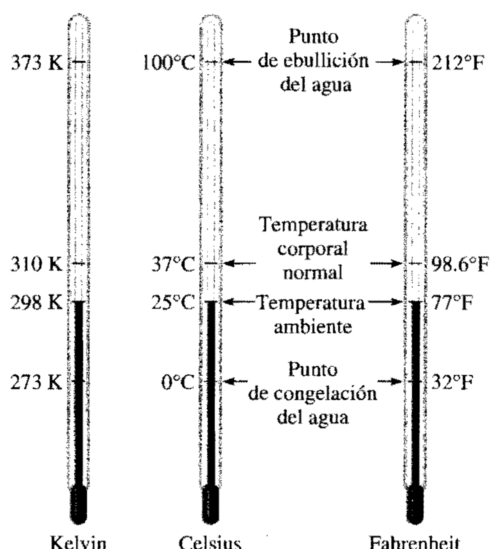


FIGURA 1.10 *Comparación de las tres escalas de temperatura: Celsius, Fahrenheit y absoluta (Kelvin). Note que hay 100 divisiones, o 100 grados entre el punto de congelación y el punto de ebullición del agua en la escala Celsius, y hay 180 divisiones, o 180 grados, entre las mismas dos temperaturas límite de la escala Fahrenheit.*

utilizada en Estados Unidos fuera del laboratorio, se definen los puntos de congelación y de ebullición normales del agua en 32 y 212°F, respectivamente. La escala Celsius divide en 100 grados el intervalo comprendido entre el punto de congelación (0°C) y el punto de ebullición del agua (100°C). Como se muestra en la tabla 1.2, el ***kelvin** es la unidad fundamental SI de la temperatura;* es la escala de temperatura *absoluta.* El término temperatura absoluta significa que el cero en la escala Kelvin, denotado por 0 K, es la temperatura teórica más baja que puede obtenerse. Por otro lado, 0°C y 0°F se basan en el comportamiento de una sustancia elegida de manera arbitraria, el agua. En la figura 1.10 se comparan las tres escalas de temperatura.

Observe que la escala Kelvin no tiene el signo de grados. Además, las temperaturas expresadas en kelvin nunca pueden ser negativas

El tamaño de un grado en la escala Fahrenheit es de sólo 100/180, o sea, 5/9 de un grado en la escala Celsius. Para convertir grados Fahrenheit a grados Celsius, se escribe

$$?°\text{C} = (°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{F}} \qquad (1.2)$$

Para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit se utiliza la siguiente ecuación

$$?°\text{F} = \frac{9°\text{F}}{5°\text{C}} \times (°\text{C}) + 32°\text{F} \qquad (1.3)$$

Tanto la escala Celsius como la Kelvin tienen unidades de igual magnitud; es decir, un grado Celsius equivale a un grado kelvin. Los datos experimentales han demostrado que el cero absoluto en la escala Kelvin equivale a –273.15°C en la escala Celsius. Entonces, para convertir grados Celsius a grados kelvin se utiliza la siguiente ecuación:

$$?\ \text{K} = (°\text{C} + 273.15°\text{C})\frac{1\ \text{K}}{1°\text{C}} \qquad (1.4)$$

A menudo será necesario hacer conversiones entre grados Celsius y grados Fahrenheit, y entre grados Celsius y kelvin. Estas conversiones se ilustran con el siguiente ejemplo.

En la sección de la Química en acción de la página 19 se demuestra la importancia de ser cuidadoso con las unidades en los trabajos científicos.



La soldadura se utiliza mucho en la fabricación de los circuitos electrónicos.

Ejemplo 1.3 *a*) La soldadura es una aleación formada por estaño y plomo que se utiliza en los circuitos electrónicos. Una cierta soldadura tiene un punto de fusión de 224°C. ¿Cuál es el punto de fusión en grados Fahrenheit? *b*) El helio tiene el punto de ebullición más bajo de todos los elementos, −452°F. Convierta esta temperatura a grados Celsius. *c*) El mercurio es el único metal que existe en forma líquida a temperatura ambiente y se funde a −38.9°C. Convierta este punto de fusión a kelvin.

Razonamiento y solución Estos tres incisos requieren conversiones de temperaturas, por lo que son necesarias las ecuaciones (1.2), (1.3) y (1.4). Debe recordarse que la menor temperatura en la escala Kelvin es cero (0 K); por tanto, nunca puede ser negativa.

a) Esta conversión se hace de la forma siguiente

$$\frac{9°F}{5°C} \times (224°C) + 32°F = 435°F$$

b) Para este caso se escribe

$$(-452°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F} = -269°C$$

c) El punto de fusión del mercurio en kelvin está dado por

$$(-38.9°C + 273.15°C) \times \frac{1\ K}{1°C} = 234.3\ K$$

Problemas similares: 1.24, 1.25, 1.26.

Ejercicio Convertir *a*) 327.5°C (el punto de fusión del plomo) a grados Fahrenheit; *b*) 172.9°F (el punto de ebullición del etanol) a grados Celsius, y *c*) 77 K, el punto de ebullición del nitrógeno líquido, a grados Celsius.

1.8 El manejo de los números

Una vez que se han estudiado algunas de las unidades utilizadas en química, se analizarán las técnicas para el manejo de los números asociados con las mediciones: la notación científica y el análisis de cifras significativas.

Notación científica

Es frecuente que los químicos trabajen con números que son demasiado grandes o extremadamente pequeños. Por ejemplo, en 1 g del elemento hidrógeno hay aproximadamente

602 200 000 000 000 000 000 000

átomos de hidrógeno. Cada átomo de hidrógeno tiene una masa de apenas

0.00000000000000000000000166 g

El manejo de estos números es engorroso y es fácil que se cometan errores cuando se utilizan en los cálculos. Considere la siguiente multiplicación:

$$0.0000000056 \times 0.00000000048 = 0.000000000000000002688$$

La química en acción

La importancia de las unidades

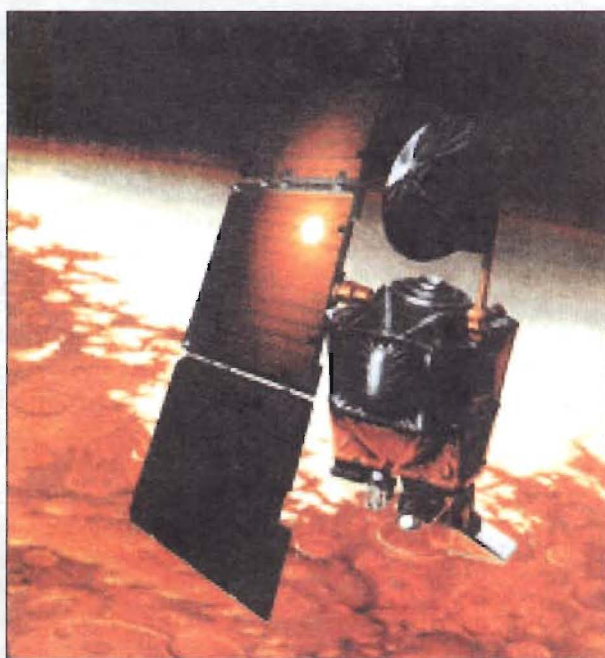
En diciembre de 1998 la NASA realizó el lanzamiento hacia Marte del *Mars Climate Orbiter*, un satélite de 125 millones de dólares, para medir los cambios climáticos del planeta rojo. Se supuso que la nave espacial entraría en la órbita de Marte el 23 de septiembre de 1999, después de un viaje de 416 millones de millas. En cambio, entró en la atmósfera de Marte aproximadamente 100 km (62 mi) por debajo de lo que se había planeado y lo destruyó el calor. Los controladores de la misión argumentaron que la pérdida de la nave se debió a un error en la conversión de las unidades inglesas de medición a las unidades métricas en los programas de navegación.

Los ingenieros de la Lockheed Martin Corporation, que construyeron la nave espacial, especificaron su fuerza en libras, que es una unidad inglesa. Por otra parte, los científicos del laboratorio de propulsión de aeronaves de la NASA supusieron que los valores de la fuerza estaban expresados en unidades métricas, como son los newtons. Por lo común, las libras son unidades de masa. Sin embargo, cuando se expresa como unidad de fuerza, 1 lb es la fuerza debida a la atracción por la gravedad sobre un objeto que tenga esa masa. Para hacer la conversión entre libras y newtons, se inicia con 1 lb = 0.4536 kg y, a partir de la segunda ley del movimiento de Newton,

$$\begin{aligned} \text{fuerza} &= \text{masa} \times \text{aceleración} \\ &= 0.4536\ \text{kg} \times 9.81\ \text{m/s}^2 \\ &= 4.45\ \text{kg m/s}^2 \\ &= 4.45\ \text{N} \end{aligned}$$

debido a que 1 newton (N) = 1 kg m/s^2. Como consecuencia, en lugar de convertir una libra de fuerza como 4.45 N, los científicos la consideraron como 1 N.

La fuerza del satélite, expresada en newtons, resultaba bastante menor, lo que tuvo como consecuencia una menor órbita y finalmente la destrucción de la nave espacial. Al comentar sobre el fracaso de la misión de Marte, un científico dijo: "Debemos enfatizar en el estudio del sistema métrico en los cursos de ciencias en las escuelas primarias, secundarias y en las preparatorias, hasta el final del mundo."



El satélite Martian Climate Orbiter.

Sería fácil olvidar un cero o agregar uno más después del punto decimal. Por esta razón, para manejar cantidades muy grandes o muy pequeñas, se utiliza la llamada *notación científica*. Sin importar su magnitud, todos los números se pueden expresar en la forma

$$N \times 10^n$$

donde N es un número entre 1 y 10 y n, el exponente, puede ser un número *entero* positivo o negativo. Se dice que cualquier número expresado en esa forma está escrito en notación científica.

Suponga que se pide expresar un determinado número en notación científica. Básicamente, la tarea es encontrar el valor de n. Se cuenta el número de lugares que se debe mover el punto decimal para tener el número N (que está entre 1 y 10). Si el punto decimal se mueve hacia la izquierda, entonces n es un entero positivo, si se mueve a la

derecha, n es un entero negativo. Los siguientes ejemplos ilustran el empleo de la notación científica:

a) Exprese 568.762 en notación científica:

$$568.762 = 5.68762 \times 10^2$$

Observe que el punto decimal se ha movido dos lugares hacia la izquierda, por lo que $n = 2$.

b) Exprese 0.00000772 en notación científica:

$$0.00000772 = 7.72 \times 10^{-6}$$

Aquí, el punto decimal se ha movido seis lugares hacia la derecha, entonces $n = -6$.

Es importante tener en cuenta los siguientes dos hechos. Primero, $n = 0$ se utiliza para los números que no se expresan en notación científica; por ejemplo, 74.6×10^0 ($n = 0$) equivale a 74.6. Segundo, en la práctica se omite el exponente cuando $n = 1$. Por tanto, la notación científica para 74.6 es 7.46×10 y no 7.46×10^1.

Cualquier número elevado a la potencia cero es igual a uno.

A continuación se considera la forma como se maneja la notación científica en las operaciones aritméticas.

Adición y sustracción

Para sumar o restar usando la notación científica, primero se escribe cada cantidad, es decir N_1 y N_2, con el mismo exponente n. Luego se combinan los valores N_1 y N_2; los exponentes permanecen igual. Considere los siguientes ejemplos:

$$(7.4 \times 10^3) + (2.1 \times 10^3) \quad 9.5 \times 10^3$$

$$(4.31 \times 10^4) + (3.9 \times 10^3) \quad (4.31 \times 10^4) \quad (0.39 \times 10^4)$$
$$= 4.70 \times 10^4$$

$$(2.22 \times 10^{-2}) - (4.10 \times 10^{-3}) \quad (2.22 \times 10^{-2}) \quad (0.41 \times 10^{-2})$$
$$= 1.81 \times 10^{-2}$$

Multiplicación y división

Para multiplicar números expresados en notación científica, se multiplican los números N_1 y N_2 como se acostumbra, pero los exponentes n se *suman*. Para dividir cantidades en notación científica, los números N_1 y N_2 se dividen y los exponentes se restan. Los siguientes ejemplos muestran cómo se efectúan estas operaciones:

$$(8.0 \times 10^4) \times (5.0 \times 10^2) = (8.0 \times 5.0)(10^{4+2})$$
$$= 40 \times 10^6$$
$$= 4.0 \times 10^7$$

$$(4.0 \times 10^{-5}) \times (7.0 \times 10^3) = (4.0 \times 7.0)(10^{-5+3})$$
$$= 28 \times 10^{-2}$$
$$= 2.8 \times 10^{-1}$$

$$\frac{6.9 \times 10^7}{3.0 \times 10^{-5}} = \frac{6.9}{3.0} \times 10^{7-(-5)}$$
$$= 2.3 \times 10^{12}$$

$$\frac{8.5 \times 10^4}{5.0 \times 10^9} = \frac{8.5}{5.0} \times 10^{4-9}$$
$$= 1.7 \times 10^{-5}$$

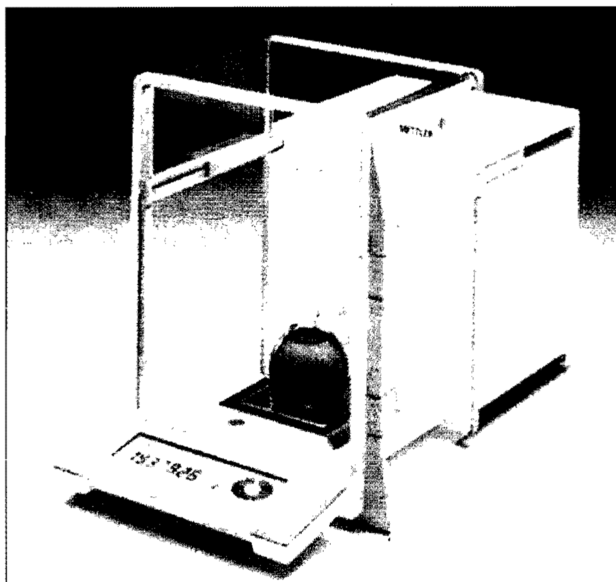


FIGURA 1.11 *Balanza de un solo platillo.*

Cifras significativas

Excepto cuando todos los números de una operación son enteros (por ejemplo el número de estudiantes en una clase), es imposible obtener el valor exacto de la cantidad buscada. Por esta razón, es importante indicar el margen de error en las mediciones señalando claramente el número de ***cifras significativas***, que son *los dígitos significativos en una cantidad medida o calculada.* Cuando se utilizan cifras significativas se sobreentiende que el último dígito es incierto. Por ejemplo, se mide el volumen de una cantidad determinada de un líquido utilizando una probeta graduada con una escala que da incertidumbre de 1 mL en la medición. Si se encuentra que el volumen es de 6 mL, el volumen real estará en el intervalo de 5 a 7 mL. El volumen del líquido se representa como (6 ± 1) mL. En este caso sólo hay una cifra significativa (el dígito 6), que tiene una incertidumbre de más o menos 1 mL. Para medir con mayor exactitud se podría utilizar una probeta con divisiones más finas, de tal manera que la incertidumbre fuera de sólo 0.1 mL. Si se encuentra que el volumen del líquido es de 6.0 mL, la cantidad se puede expresar como (6.0 ± 0.1) mL, y el valor real estará entre 5.9 y 6.1 mL. Es posible mejorar el instrumento para la medición y obtener más cifras significativas, pero en todo caso el último dígito siempre es incierto; el valor de esta incertidumbre dependerá del instrumento utilizado en la medición.

En la figura 1.11 se muestra una balanza moderna. Balanzas como ésta se encuentran en muchos laboratorios de química general; con ellas se mide fácilmente la masa de los objetos hasta con cuatro cifras decimales. Esto significa que la masa medida tendrá cuatro cifras significativas (por ejemplo, 0.8642 g) o más (por ejemplo 3.9745 g). Tener presente el número de cifras significativas en una medición como la de masa, asegura que los cálculos realizados con los datos reflejarán la precisión de esa medición.

Guías para utilizar las cifras significativas

En el trabajo científico siempre debe tenerse cuidado de anotar el número adecuado de cifras significativas. En general, es muy fácil determinar cuántas cifras significativas hay en un número si se siguen las siguientes reglas:



- Cualquier dígito diferente de cero es significativo. Así, 845 cm tiene tres cifras significativas, 1.234 kg tiene cuatro cifras significativas y así sucesivamente.
- Los ceros ubicados entre dígitos distintos de cero son significativos. Así, 606 m contiene tres cifras significativas, 40 501 kg contiene cinco cifras significativas y así sucesivamente.
- Los ceros a la izquierda del primer dígito distinto de cero no son significativos. Estos ceros se utilizan para indicar el lugar del punto decimal. Por ejemplo, 0.08 L contiene una cifra significativa, 0.0000349 g contiene tres cifras significativas, y así sucesivamente.
- Si un número es mayor que 1, todos los ceros escritos a la derecha del punto decimal cuentan como cifras significativas. Entonces, 2.0 mg tiene dos cifras significativas, 40.062 mL tiene cinco cifras significativas y 3.040 dm tiene cuatro cifras significativas. Si un número es menor que 1, solamente son significativos los ceros que están al final del número o entre dígitos distintos de cero. Esto significa que 0.090 kg tiene dos cifras significativas, 0.3005 L tiene cuatro cifras significativas, 0.00420 min tiene tres cifras significativas, y así sucesivamente.
- Para números que no tienen punto decimal, los ceros ubicados después del último dígito distinto de cero pueden ser o no cifras significativas. Así, 400 cm puede tener una cifra significativa (el dígito 4), dos (40) o tres cifras significativas (400). No es posible saber cuál es la cantidad correcta si no se tiene más información. Sin embargo, utilizando la notación científica se evita esta ambigüedad. En este caso particular, puede expresarse el número 400 como 4×10^2 para una cifra significativa, 4.0×10^2 para dos cifras significativas, o 4.00×10^2 para tres cifras significativas.

El ejemplo siguiente muestra cómo se determinan las cifras significativas.

Ejemplo 1.4 Determine el número de cifras significativas en las siguientes mediciones: *a*) 478 cm, *b*) 6.01 g, *c*) 0.825 m, *d*) 0.043 kg, *e*) 1.310×10^{22} átomos, *f*) 7 000 mL

Razonamiento y solución Se siguen las reglas para la determinación de las cifras significativas. *a*) tres, *b*) tres, *c*) tres, *d*) dos, *e*) cuatro, *f*) éste es un caso ambiguo. El número de cifras significativas puede ser cuatro (7.000×10^3), tres (7.00×10^3), dos (7.0×10^3), o una (7×10^3).

Problemas similares: 1.33, 1.34.

Ejercicio Determine el número de cifras significativas en cada una de las siguientes mediciones: *a*) 24 mL, *b*) 3 001 g, *c*) 0.0320 m^3, *d*) 6.4×10^4 moléculas, *e*) 560 kg

Una segunda serie de reglas explica cómo manejar las cifras significativas en los cálculos.

- En la adición y la sustracción, la respuesta no puede tener más cifras significativas a la derecha del punto decimal que cualquiera de los números originales. Considere los siguientes ejemplos:

$$\begin{array}{r l} 89.332 & \\ +\ 1.1 & \longleftarrow \text{una cifra significativa después del punto decimal} \\ \hline 90.432 & \longleftarrow \text{se redondea a 90.4} \end{array}$$

$$\begin{array}{r l} 2.097 & \\ -0.12 & \longleftarrow \text{dos cifras significativas después del punto decimal} \\ \hline 1.977 & \longleftarrow \text{se redondea a 1.98} \end{array}$$

El procedimiento para el redondeo es el siguiente. Para redondear un número hasta un cierto punto, simplemente se eliminan los dígitos que siguen a los que se conservan si el primero de ellos es menor que 5. Así, 8.724 se redondea a 8.72 si se quieren solamente dos cifras significativas después del punto decimal. Si el primer dígito que sigue al punto de redondeo es igual o mayor que 5, se añade el número 1al dígito que le precede. Así, 8.727 se redondea a 8.73 y 0.425 se redondea a 0.43.

- En la multiplicación y en la división, el número de cifras significativas del producto o cociente resultante está determinado por el número original que tiene el *menor* número de cifras significativas. Los ejemplos siguientes ilustran esta regla:

$$2.8 \times 4.5039 = 12.61092 \longleftarrow \text{ se redondea a 13}$$

$$\frac{6.85}{112.04} = 0.0611388789 \longleftarrow \text{ se redondea a 0.0611}$$

- Debe tenerse presente que los *números exactos,* obtenidos por definición o al contar varios objetos, pueden considerarse formados por un número infinito de cifras significativas. Si un objeto tiene una masa de 0.2786 g, entonces la masa de ocho de tales objetos será

$$0.2786 \text{ g} \times 8 = 2.229 \text{ g}$$

Este producto *no* se redondea a una cifra significativa porque el número 8 es 8.00000..., por definición. De igual manera, para calcular el promedio de dos longitudes medidas, 6.64 cm y 6.68 cm, se escribe

$$\frac{6.64 \text{ cm} + 6.68 \text{ cm}}{2} = 6.66 \text{ cm}$$

porque el número 2 es en realidad 2.000000..., por definición.

El siguiente ejemplo muestra cómo se manejan las cifras significativas en las operaciones aritméticas.

Ejemplo 1.5 Efectúe las siguientes operaciones aritméticas: *a*) 11 254.1 g + 0.1983 g, *b*) 66.59 L − 3.113 L, *c*) 8.16 m × 5.1355, *d*) 0.0154 kg ÷ 88.3 mL, *e*) 2.64 × 10^3 cm + 3.27 × 10^2 cm.

Razonamiento y solución En la adición y la sustracción, el número de decimales de la respuesta está determinado por el número que tenga el menor número de decimales. En la multiplicación y la división, las cifras significativas de la respuesta están determinadas por el número que tenga la menor cantidad de cifras significativas.

a)
$$\begin{array}{r} 11\,254.1 \text{ g} \\ +\quad 0.1983 \text{ g} \\ \hline 11\,254.2983 \text{ g} \end{array} \longleftarrow \text{ se redondea a } 11\,254.3 \text{ g}$$

b)
$$\begin{array}{r} 66.59 \text{ L} \\ -\ 3.113 \text{ L} \\ \hline 63.477 \text{ L} \end{array} \longleftarrow \text{ se redondea a } 63.48 \text{ L}$$

c) 8.16 m × 5.1355 = 41.90568 m ⟵ se redondea a 41.9 m

d) $\frac{0.0154 \text{ kg}}{88.3 \text{ mL}}$ = 0.000174405436 kg/mL ⟵ se redondea a 0.000174 kg/mL o 1.74×10^{-4} kg/mL

e) Primero se cambia 3.27×10^2 cm a 0.327×10^3 cm y luego se efectúa la adición (2.64 cm + 0.327 cm) × 10^3. Siguiendo el procedimiento de a), se encuentra que la respuesta es 2.97×10^3 cm.

Problemas similares: 1.35, 1.36.

Ejercicio Efectúe las siguientes operaciones aritméticas y haga el redondeo de las respuestas con el número adecuado de cifras significativas: *a*) 26.5862 L + 0.17 L, *b*) 9.1 g − 4.682 g, *c*) 7.1×10^4 dm × 2.2654×10^2, *d*) 6.54 g ÷ 86.5542 mL, e) (7.55×10^4 m) − (8.62×10^3 m).

El procedimiento de redondeo recién descrito se utiliza para cálculos de un solo paso. Para *cálculos en cadena*, es decir, cálculos con más de un paso, se utiliza un procedimiento modificado. Considere el siguiente cálculo en dos pasos:

Primer paso: A × B = C

Segundo paso: C × D = E

Suponga que A = 3.66, B = 8.45 y D = 2.11. Dependiendo de si C se redondea a tres o cuatro cifras significativas, se obtiene un valor diferente para E:

Método 1	Método 2
3.66 × 8.45 = 30.9	3.66 × 8.45 = 30.93
30.9 × 2.11 = 65.2	30.93 × 2.11 = 65.3

Sin embargo, si se ha hecho el cálculo como 3.66 × 8.45 × 2.11 en una calculadora sin redondear el resultado intermedio, se habrá obtenido 65.3 como la respuesta para E. En general, en cada paso del cálculo se mostrará el número correcto de cifras significativas. Sin embargo, en algunos ejemplos mostrados en este libro, sólo se redondea la respuesta final con el número correcto de cifras significativas. En las respuestas para todos los cálculos intermedios se añade una cifra significativa más.

Exactitud y precisión

Al analizar mediciones y cifras significativas es conveniente distinguir entre *exactitud* y *precisión*. La ***exactitud*** indica *cuán cercana está una medición del valor real de la cantidad medida*. Para un científico existe una distinción entre exactitud y precisión. La ***precisión*** *se refiere a cuánto concuerdan dos o más mediciones de una misma cantidad* (figura 1.12).

La diferencia entre exactitud y precisión es sutil pero importante. Suponga, por ejemplo, que se pide a tres estudiantes que determinen la masa de una pieza de alambre de cobre. Los resultados de dos pesadas sucesivas hechas por cada estudiante son

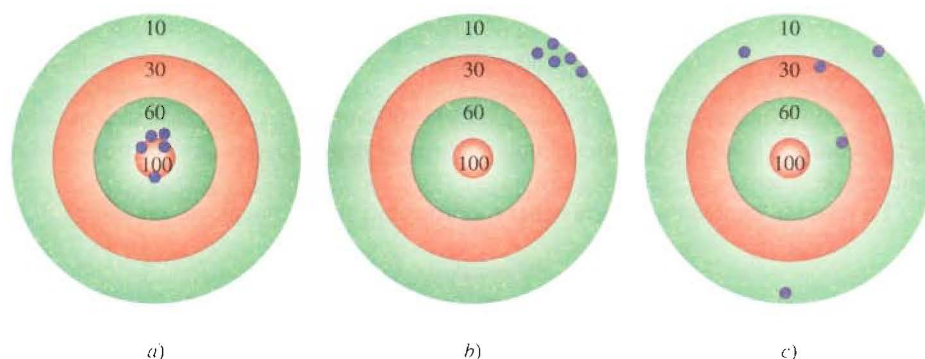


FIGURA 1.12 *La distribución de dardos en un blanco muestra la diferencia entre precisión y exactitud. a) Exactitud y precisión buenas. b) Exactitud deficiente y buena precisión. c) Exactitud y precisión deficientes.*

	Estudiante A	Estudiante B	Estudiante C
	1.964 g	1.972 g	2.000 g
	1.978 g	1.968 g	2.002 g
Valor promedio	1.971 g	1.970 g	2.001 g

La masa real del alambre es 2.000 g. Por consiguiente, los resultados del estudiante B son más *precisos* que los del estudiante A (1.972 g y 1.968 g se desvían menos de 1.970 g que 1.964 g y 1.978 g de 1.971 g), pero ninguno de estos conjuntos de resultados es muy *exacto*. Los resultados del estudiante C no sólo son los más *precisos* sino también los más *exactos*, ya que el valor promedio es más cercano al real. Las medidas muy exactas también suelen ser precisas. Por otro lado, mediciones muy precisas no necesariamente garantizan resultados exactos. Por ejemplo, una regla de madera mal calibrada o una balanza defectuosa pueden dar lecturas precisas pero erróneas.

1.9 El método del factor unitario para la resolución de problemas

Las mediciones cuidadosas y el uso apropiado de cifras significativas, aunado a los cálculos correctos, darán resultados numéricos exactos. Sin embargo, para que las respuestas tengan sentido deberán ser expresadas en las unidades correctas. El procedimiento que se utilizará para resolver problemas de química que incluyan conversión de unidades se denomina *método del factor unitario* o *análisis dimensional*. Esta técnica sencilla requiere poca memorización y se basa en la relación que existe entre diferentes unidades que expresan la misma cantidad física.

Se sabe, por ejemplo, que la unidad monetaria "dólar" es diferente de la unidad "centavo". Sin embargo, se dice que un dólar es *equivalente* a 100 centavos porque ambos representan la misma cantidad de dinero. Esta equivalencia se puede expresar así:

$$1 \text{ dólar} = 100 \text{ centavos}$$

Dado que un dólar es igual a 100 centavos, se infiere que su relación es igual a 1; es decir,

$$\frac{1 \text{ dólar}}{100 \text{ centavos}} = 1$$

Esta relación se puede leer como 1 dólar por cada 100 centavos. La fracción se denomina *factor unitario* (igual a 1) porque el numerador y el denominador describen la misma cantidad de dinero.

La relación también se podría haber escrito como 100 centavos por un dólar:

$$\frac{100 \text{ centavos}}{1 \text{ dólar}} = 1$$

Esta fracción también es un factor unitario. Como puede verse, el recíproco de cualquier factor unitario también es un factor unitario. La utilidad de los factores unitarios es que permiten efectuar conversiones entre diferentes unidades que miden la misma cantidad. Suponga que se desea convertir 2.46 dólares a centavos. Este problema se puede expresar como:

$$? \text{ centavos} = 2.46 \text{ dólares}$$

Puesto que ésta es una conversión de dólares a centavos, se elige el factor unitario que tiene la unidad "dólar" en el denominador (para cancelar los "dólares" en 2.46 dólares) y se escribe:

$$2.46 \cancel{\text{dólares}} \times \frac{100 \text{ centavos}}{1 \cancel{\text{dólar}}} = 246 \text{ centavos}$$

Observe que el factor unitario 100 centavos/1 dólar tiene números exactos, de modo que no se ve afectado el número de cifras significativas en el resultado final.

Considere ahora la conversión de 57.8 metros a centímetros. Este problema se puede expresar como

$$? \text{ cm} = 57.8 \text{ m}$$

Por definición,

$$1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$$

Debido a que se están convirtiendo "m" a "cm", se elige el factor unitario que tiene metros en el denominador,

$$\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} = 1$$

y se escribe la conversión como

$$\begin{aligned} ? \text{ cm} &= 57.8 \cancel{\text{m}} \times \frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \cancel{\text{m}}} \\ &= 5\ 780 \text{ cm} \\ &= 5.78 \times 10^{3} \text{ cm} \end{aligned}$$

Observe que se emplea la notación científica para indicar que la respuesta tiene tres cifras significativas. El factor unitario 1 cm/1 $\times$ 10^{-2} m contiene números exactos; por ello, no afecta el número de cifras significativas.

En el método del factor unitario, las unidades se mantienen en todo el proceso del cálculo; por tanto, si la ecuación se establece en forma correcta, todas las unidades se cancelan excepto la deseada. Si no es así, entonces debe haberse cometido un error en alguna parte, que, por lo general, se identifica al revisar la solución.

El siguiente ejemplo muestra la aplicación del método del factor unitario.

Ejemplo 1.6 En promedio, la ingesta diaria de glucosa (una forma de azúcar) de una persona es 0.0833 libras (lb). ¿Cuánto es esta masa en miligramos (mg)? (1 lb = 453.6 g.)

En la cubierta interior de este libro se proporcionan los factores de conversión para algunas unidades del sistema inglés que se utilizan comúnmente en Estados Unidos para mediciones no científicas (por ejemplo, libras y pulgadas).

Razonamiento y solución Este problema necesita dos etapas de conversión, de libras a gramos y de gramos a miligramos. Primero se escribe el factor unitario para cada conversión y después se calcula la respuesta en un solo paso:

$$? \text{ mg} = 0.0833 \text{ lb}$$

De modo que el factor unitario es

$$\frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} = 1$$

y

$$1 \text{ mg} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$$

por tanto, también se debe incluir el factor unitario

$$\frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}} = 1$$

Así

$$? \text{ mg} = 0.0833 \cancel{\text{lb}} \times \frac{453.6 \cancel{\text{g}}}{1 \cancel{\text{lb}}} \times \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \cancel{\text{g}}} = 3.78 \times 10^4 \text{ mg}$$

Comentario Como una libra es una unidad mucho mayor que los miligramos, la respuesta es razonable.

Problema similar: 1.43.

Ejercicio Un rollo de papel aluminio tiene una masa de 1.07 kg. ¿Cuál es su masa en libras?

Observe que los factores unitarios se pueden elevar al cuadrado o al cubo, puesto que $1^2 = 1^3 = 1$. El empleo de dichos factores se muestra en los ejemplos 1.7 y 1.8.

Ejemplo 1.7 Un adulto promedio tiene 5.2 L de sangre. ¿Cuál es el volumen de sangre en m^3?

Razonamiento y solución Debido a que 1 L = 1 000 cm^3, 5.2 L es equivalente a 5.2×10^3 cm^3. El problema puede enunciarse como

$$? \text{ m}^3 = 5.2 \times 10^3 \text{ cm}^3$$

Por definición

$$1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$$

El factor unitario es

$$\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} = 1$$

Como consecuencia

$$\left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right)^3 = 1^3 = 1$$

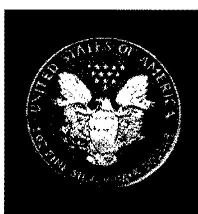
Por tanto, se escribe

$$? \text{ m}^3 = 5.2 \times 10^3 \text{ cm}^3 \times \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right)^3 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Comentario Observe que en la cantidad [1 m/(100 cm)] se elevan al cubo tanto los números como las unidades.

Problema similar: 1.48*d*.

Ejercicio El volumen de una habitación es 1.08×10^8 dm^3. ¿Cuál es el volumen en m^3?



Una moneda de plata.

Ejemplo 1.8 La densidad de la plata es 10.5 g/cm^3. Convierta la densidad a unidades de kg/m^3.

Razonamiento y solución Este problema requiere que se efectúen dos conversiones separadas, que involucren masa y volumen. Se escribe

$$? \text{ kg/m}^3 = 10.5 \text{ g/cm}^3$$

Se necesitan dos factores unitarios, uno para convertir g a kg y el otro, para convertir cm^3 a m^3. Se sabe que

$$1 \text{ kg} = 1\,000 \text{ g}$$

por tanto

$$\frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \text{ g}} = 1$$

Segundo, dado que 1 cm = 1×10^{-2} m, se pueden generar los siguientes factores unitarios

$$\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} = 1 \quad \text{y} \quad \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}\right)^3 = 1$$

Por último, la densidad se puede calcular en las unidades deseadas de la siguiente forma:

$$? \text{ kg/m}^3 = \frac{10.5 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \text{ g}} \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}\right)^3 = 10\,500 \text{ kg/m}^3$$
$$= 1.05 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$$

Problema semejante: 1.49.

Comentario Como 1 m^3 = 1 000 cm^3, se esperaría una masa mucho mayor en 1 m^3 que en 1 cm^3. Como consecuencia, es razonable una masa de 1.05×10^4 kg comparada con 10.5 g.

Ejercicio La densidad del litio (Li), el metal más ligero, es 5.34×10^2 kg/m^3. Convierta la densidad a g/cm^3.

Ecuaciones clave

- $d = \frac{m}{V}$ (1.1) — Ecuación para la densidad
- $?°\text{C} = (°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{F}}$ (1.2) — Conversión de °F a °C
- $?°\text{F} = \frac{9°\text{F}}{5°\text{C}} \times (°\text{C}) + 32°\text{F}$ (1.3) — Conversión de °C a °F
- $? \text{ K} = (°\text{C} + 273.15°\text{C}) \frac{1 \text{ K}}{1°\text{C}}$ (1.4) — Conversión de °C a K

Resumen de hechos y conceptos

1. El estudio de la química involucra tres etapas fundamentales: observación, representación e interpretación. La primera se refiere a las mediciones del mundo macroscópico; la representación implica el uso de símbolos y ecuaciones que facilitan la comunicación; la interpretación está basada en átomos y moléculas, que pertenecen al mundo microscópico.
2. El método científico es un procedimiento sistemático en la investigación; se inicia al reunir la información por medio de observaciones y mediciones. En el proceso se diseñan y comprueban hipótesis, leyes y teorías.
3. Los químicos estudian la materia y los cambios que ésta experimenta. Las sustancias que componen la materia tienen propiedades físicas únicas que se pueden observar sin que cambie su identidad; también tienen propiedades químicas únicas que, cuando son demostradas, cambian la identidad de las sustancias. Las mezclas, ya sean homogéneas o heterogéneas, se pueden separar en sus componentes puros por medios físicos.
4. Los elementos son las sustancias químicas más sencillas. Los compuestos se forman por la combinación química de átomos de diferentes elementos en proporciones definidas.
5. En principio, todas las sustancias pueden existir en tres estados: sólido, líquido y gaseoso. La conversión entre estos estados puede realizarse cambiando la temperatura.
6. Las unidades SI se utilizan para expresar cantidades físicas en todas las ciencias, incluyendo la química.
7. Los números que se expresan en notación científica tienen la forma $N \times 10^n$, donde N es un número entre 1 y 10, y n es un número entero positivo o negativo. Esta expresión facilita el manejo de cantidades muy pequeñas o muy grandes.

Palabras clave

Preguntas y problemas

El método científico

Preguntas de repaso

1.1 Explique qué significa el método científico.

1.2 ¿Cuál es la diferencia entre datos cualitativos y cuantitativos?

Problemas

1.3 Clasifique los siguientes enunciados como cualitativos o cuantitativos y dé sus razones. *a*) El Sol está a aproximadamente 93 millones de millas de la Tierra. *b*) Leonardo da Vinci fue mejor pintor que Miguel Ángel. *c*) El hielo es menos denso que el agua. *d*) La mantequilla sabe mejor que la margarina. *e*) Un remedio a tiempo ahorra nueve.

1.4 Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como hipótesis, ley o teoría: *a*) La contribución de Beethoven a la música hubiera sido mucho mayor si se hubiera casado. *b*) Una hoja de otoño cae hacia el suelo porque hay una fuerza de atracción entre ella y la Tierra. *c*) Toda la materia está compuesta de partículas muy pequeñas llamadas átomos.

Clasificación y propiedades de la materia

Preguntas de repaso

1.5 Dé un ejemplo para cada uno de los siguientes términos: *a*) materia, *b*) sustancia, *c*) mezcla.

1.6 Dé un ejemplo de mezcla homogénea y otro de mezcla heterogénea.

1.7 Explique con ejemplos la diferencia entre una propiedad física y una química.

1.8 ¿Cuál es la diferencia entre propiedad intensiva y extensiva? ¿Cuáles de las siguientes propiedades son intensivas y cuales extensivas? *a*) longitud, *b*) volumen, *c*) temperatura, *d*) masa.

1.9 Dé un ejemplo de un elemento y otro de un compuesto. ¿Cuál es la diferencia entre elemento y compuesto?

1.10 ¿Cuántos elementos químicos se conocen?

Problemas

1.11 Diga si las siguientes aseveraciones describen propiedades físicas o químicas: *a*) El oxígeno gaseoso mantiene la combustión. *b*) Los fertilizantes ayudan a aumentar la producción agrícola. *c*) El agua hierve a menos de 100°C en la cima de una montaña. *d*) El plomo es más denso que el aluminio. *e*) El azúcar tiene sabor dulce.

1.12 Diga si a continuación se describe un cambio físico o uno químico: *a*) El helio gaseoso contenido en un globo tiende a escapar después de unas cuantas horas. *b*) Un rayo de luz se atenúa poco a poco y finalmente se apaga. *c*) El jugo de naranja congelado se reconstituye añadiéndole agua. *d*) El crecimiento de las plantas depende de la energía solar en un proceso denominado fotosíntesis. *e*) Una cucharadita de sal de mesa se disuelve en un tazón de sopa.

1.13 Dé los nombres de los elementos representados por los símbolos Li, F, P, Cu, As, Zn, Cl, Pt, Mg, U, Al, Si, Ne. (Véase tabla 1.1 y la cubierta interior de la por-tada.)

1.14 Dé los símbolos químicos para los siguientes elementos: *a*) potasio, *b*) estaño, *c*) cromo, *d*) boro, *e*) bario, *f*) plutonio, *g*) azufre, *h*) argón, *i*) mercurio. (Véase tabla 1.1 y la cubierta interior de la portada.)

1.15 Clasifique cada una de las siguientes sustancias como un elemento o un compuesto: *a*) hidrógeno, *b*) agua, *c*) oro, *d*) azúcar.

1.16 Clasifique cada uno de los siguientes como un elemento, un compuesto, una mezcla homogénea o una heterogénea: *a*) agua de mar, *b*) helio gaseoso, *c*) cloruro de sodio (sal de mesa), *d*) bebida gaseosa, *e*) leche malteada, *f*) aire, *g*) concreto.

Mediciones

Preguntas de repaso

1.17 Diga cuáles son las unidades SI fundamentales importantes en la química. Indique las unidades SI para expresar lo siguiente: *a*) longitud, *b*) volumen, *c*) masa, *d*) tiempo, *e*) energía, *f*) temperatura.

1.18 Escriba los números representados por los siguientes prefijos: *a*) mega-, *b*) kilo-, *c*) deci-, *d*) centi-, *e*) mili-, *f*) micro-, *g*) nano-, *h*) pico-.

1.19 ¿Qué unidades utilizan comúnmente los químicos para la densidad de los líquidos y sólidos? ¿Para la densidad de los gases? Explique las diferencias.

1.20 Describa las tres escalas de temperatura utilizadas en el laboratorio y en la vida diaria: escala Fahrenheit, escala Celsius y escala Kelvin.

Problemas

1.21 El bromo es un líquido café rojizo. Calcule su densidad (en g/mL) si 586 g de la sustancia ocupan 188 mL.

1.22 El mercurio es el único metal líquido a la temperatura ambiente. Su densidad es de 13.6 g/mL. Cuántos gramos de mercurio ocuparán un volumen de 95.8 mL?

1.23 Convierta las siguientes temperaturas a grados Celsius: *a*) 95°F, la temperatura en un día caluroso de verano; *b*) 12°F, la temperatura en un día frío de invierno; *c*) una fiebre de 102°F; *d*) un horno que opera a 1 852°F.

1.24 *a*) Normalmente el cuerpo humano puede soportar una temperatura de 105°F por cortos periodos sin sufrir daños permanentes en el cerebro y otros órganos vitales. ¿Cuál es esta temperatura en grados Celsius? *b*) El etilénglicol es un compuesto orgánico líquido que se utiliza como anticongelante en los radiadores de automóviles. Se congela a −11.5°C. Calcule su temperatura de congelación en grados Fahrenheit. *c*) La temperatura de la superficie del Sol es de alrededor de 6 300°C, ¿cuál es la temperatura en grados Fahrenheit?

1.25 Convierta las siguientes temperaturas a kelvin: *a*) 113°C, el punto de fusión del azufre, *b*) 37°C, la temperatura corporal normal, *c*) 357°C, el punto de ebullición del mercurio.

1.26 Convierta las siguientes temperaturas a grados Celsius: *a*) 77 K, el punto de ebullición del nitrógeno líquido, *b*) 4.2 K, el punto de ebullición del helio líquido, *c*) 601 K, el punto de fusión del plomo.

Manejo de los números

Preguntas de repaso

1.27 ¿Qué ventaja tiene utilizar la notación científica en lugar de la decimal?

1.28 Defina el término cifra significativa. Indique la importancia de utilizar el número apropiado de cifras significativas en las mediciones y los cálculos.

Problemas

1.29 Exprese las siguientes cantidades en notación científica: *a*) 0.000000027, *b*) 356, *c*) 47 764, *d*) 0.096.

1.30 Exprese los siguientes números en forma de decimales: *a*) 1.52×10^{-2}, *b*) 7.78×10^{-8}.

1.31 Exprese las respuestas para las siguientes operaciones en notación científica:
a) $145.75 + (2.3 \times 10^{-1})$
b) $79\,500 \div (2.5 \times 10^{2})$
c) $(7.0 \times 10^{-3}) - (8.0 \times 10^{-4})$
d) $(1.0 \times 10^{4}) \times (9.9 \times 10^{6})$

1.32 Exprese las respuestas para los siguientes cálculos en notación científica:
a) $0.0095 + (8.5 \times 10^{-3})$
b) $653 \div (5.75 \times 10^{-8})$
c) $850\,000 - (9.0 \times 10^{5})$
d) $(3.6 \times 10^{-4}) \times (3.6 \times 10^{6})$

1.33 ¿Cuál es el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades medidas?:
a) 4 867 mi
b) 56 mL
c) 60 104 ton
d) 2 900 g
e) 40.2 g/cm^3
f) 0.0000003 cm
g) 0.7 min
h) 4.6×10^{19} átomos

1.34 ¿Cuántas cifras significativas hay en cada uno de los siguientes números? *a*) 0.006 L, *b*) 0.0605 dm, *c*) 60.5 mg, *d*) 605.5 cm^2, *e*) 960×10^{-3} g, *f*) 6 kg, *g*) 60 m.

1.35 Efectúe las siguientes operaciones como si fueran cálculos de resultados experimentales y exprese cada respuesta en

las unidades correctas y con el número correcto de cifras significativas.
a) 5.6792 m + 0.6 m + 4.33 m
b) 3.70 g − 2.9133 g
c) 4.51 cm × 3.6666 cm

1.36 Efectúe las siguientes operaciones como si fueran cálculos de resultados experimentales, y exprese cada respuesta en las unidades correctas y con el número correcto de cifras significativas.
a) 7.310 km ÷ 5.70 km
b) $(3.26 \times 10^{-3}$ mg) − $(7.88 \times 10^{-5}$ mg)
c) $(4.02 \times 10^{6}$ dm) + $(7.74 \times 10^{7}$ dm)

El método del factor unitario

Problemas

1.37 Efectúe las siguientes conversiones: *a*) 22.6 m a decímetros, *b*) 25.4 mg a kilogramos.

1.38 Efectúe las siguientes conversiones: *a*) 242 lb a miligramos, *b*) 68.3 cm^3 a metros cúbicos.

1.39 El precio del oro el 15 de abril del 2000 fue de 282 dólares por onza. ¿Cuánto costó 1.00 g de oro ese día? (1 onza = 28.4 g.)

1.40 ¿Cuántos segundos hay en un año solar (365.24 días)?

1.41 ¿Cuántos minutos tarda la luz solar en llegar a la Tierra? (La distancia del Sol a la Tierra es de 93 millones de millas; la velocidad de la luz es = 3.00×10^{8} m/s.)

1.42 Un corredor a trote recorre una milla en 13 min. Calcule la velocidad en *a*) pulgadas/s, *b*) m/min, *c*) km/h. (1 mi = 1 609 m; 1 pulgada = 2.54 cm.)

1.43 Una persona que mide 6.0 pies pesa 168 lb. Exprese la altura de esta persona en metros y el peso en kilogramos. (1 lb = 453.6 g; 1 m = 3.28 pies.)

1.44 La velocidad límite en algunos estados de los Estados Unidos es de 55 millas por hora. ¿Cuál es la velocidad límite en kilómetros por hora? (1 mi = 1 609 m).

1.45 Para que un jet despegue de la plataforma de un portaaviones, debe alcanzar una velocidad de 62 m/s. Calcule la velocidad en millas por hora (mph).

1.46 El contenido "normal" de plomo en la sangre humana es de aproximadamente 0.40 partes por millón (es decir, 0.40 g de plomo por millón de gramos de sangre). Un valor de 0.80 partes por millón (ppm) se considera peligroso. ¿Cuántos g de plomo están contenidos en 6.0×10^{3} g de sangre (la cantidad en un adulto promedio) si el contenido de plomo es de 0.62 ppm?

1.47 Efectúe las siguientes conversiones: *a*) 1.42 años luz a millas (un año luz es una medida astronómica de distancia, es la distancia que recorre la luz en un año o 365 días, la velocidad de la luz es 3.00×10^{8} m/s). *b*) 32.4 yardas a centímetros, *c*) 3.0×10^{10} cm/s a pies/s.

1.48 Efectúe las siguientes conversiones: *a*) 47.4°F a grados Celsius, *b*) −273.15°C (en teoría, la temperatura más baja posible) a grados Fahrenheit, *c*) 71.2 cm^3 a m^3, *d*) 7.2 m^3 a litros.

1.49 El aluminio es un metal ligero (densidad = 2.70 g/cm^3) que se utiliza en la construcción de aviones, líneas de transmisión de alto voltaje, latas para bebidas y papel aluminio. ¿Cuál es su densidad en kg/m^3?

1.50 Bajo ciertas condiciones, la densidad del amoniaco gaseoso es de 0.625 g/L. Calcular su densidad en g/cm^3.

Problemas adicionales

1.51 Dé un enunciado cualitativo y otro cuantitativo para cada una de las sustancias de la siguiente lista: *a*) agua, *b*) carbono, *c*) hierro, *d*) hidrógeno gaseoso, *e*) sacarosa (azúcar de caña), *f*) sal de mesa (cloruro de sodio), *g*) mercurio, *h*) oro, *i*) aire.

1.52 ¿Cuáles de los siguientes enunciados describen propiedades físicas y cuáles propiedades químicas? *a*) El hierro tiende a oxidarse. *b*) El agua de lluvia en las regiones industrializadas tiende a ser ácida. *c*) Las moléculas de hemoglobina tienen color rojo. *d*) Cuando un vaso de agua se deja al sol, gradualmente desaparece el agua. *e*) Durante la fotosíntesis las plantas convierten el dióxido de carbono del aire en moléculas más complejas.

1.53 En el año 2000, se produjeron 95.4 miles de millones de libras de ácido sulfúrico en Estados Unidos. Convierta esta cantidad a toneladas.

1.54 Para la determinación de la densidad de una barra metálica rectangular, un estudiante hizo las siguientes mediciones: longitud, 8.53 cm; ancho, 2.4 cm; altura, 1.0 cm; masa, 52.7064 g. Calcule la densidad del metal con el número correcto de cifras significativas.

1.55 Calcule la masa de: *a*) una esfera de oro de 10.0 cm de radio [el volumen de una esfera de radio *r* es $V = (4/3)\pi r^3$; la densidad del oro es de 19.3 g/cm^3], *b*) un cubo de platino de 0.040 mm de lado (la densidad del platino es de 21.4 g/cm^3), *c*) 50.0 mL de etanol (la densidad del etanol es de 0.798 g/mL).

1.56 Un tubo cilíndrico de vidrio de 12.7 cm de largo se llena con mercurio. La masa del mercurio necesaria para llenar el tubo es de 105.5 g. Calcule el diámetro interno del tubo. (La densidad del mercurio es de 13.6 g/mL.)

1.57 Se empleó el siguiente procedimiento para determinar el volumen de un matraz. El matraz seco se pesó y después se llenó con agua. Las masas del matraz vacío y lleno fueron 56.12 g y 87.39 g, respectivamente, y la densidad del agua es 0.9976 g/cm^3, calcule el volumen del matraz en cm^3.

1.58 La velocidad del sonido en el aire a la temperatura ambiente es de aproximadamente 343 m/s. Calcule esta velocidad en millas por hora. (1 mi = 1 609 m.)

1.59 Un trozo de plata (Ag) metálica que pesa 194.3 g se coloca en una probeta que contiene 242.0 mL de agua. La lectura en la probeta es ahora de 260.5 mL. Calcule la densidad de la plata con estos datos.

1.60 El experimento descrito en el problema 1.59 es una forma poco exacta pero conveniente para la determinación de la densidad de algunos sólidos. Describa un experimento similar que permita medir la densidad del hielo. Específicamente, ¿qué requisitos debe satisfacer el líquido usado en el experimento?

1.61 Una esfera de plomo tiene una masa de 1.20×10^{4} g y su volumen es de 1.05×10^{3} cm^3. Calcule la densidad del plomo.

1.62 El litio es el metal menos denso conocido (densidad: 0.53 g/cm^3). ¿Cuál es el volumen que ocupan 1.20×10^{3} g de litio?

1.63 Los termómetros clínicos que comúnmente se utilizan en el hogar pueden leer ± 0.1°F, mientras que los del consultorio

médico pueden tener una exactitud de ± 0.1°C. Exprese en grados Celsius el porcentaje de error esperado, cuando se mide la temperatura corporal de una persona (38.9°C) con cada uno de ellos.

1.64 La vainillina (utilizada para dar sabor a los helados y otros alimentos) es una sustancia cuyo aroma lo detecta el ser humano en cantidades muy pequeñas. El límite umbral es de 2.0×10^{-11} g por litro de aire. Si el precio actual de 50 g de vainillina es de 112 dólares, determine el costo para que el aroma de la vainillina pueda detectarse en un hangar para aeronaves cuyo volumen es de 5.0×10^7 pies^3.

1.65 ¿A qué temperatura la lectura numérica en un termómetro Celsius es igual a la marcada en un termómetro Fahrenheit?

1.66 Suponga que se ha inventado una nueva escala de temperatura en la que el punto de fusión (–117.3°C) y el punto de ebullición (78.3°C) del etanol se toman como 0°S y 100°S, respectivamente; donde S es el símbolo para la nueva escala de temperatura. Derive una ecuación que relacione una lectura en esta escala con una lectura en la escala Celsius. ¿Qué lectura daría este termómetro a 25°C?

1.67 Un adulto en reposo necesita aproximadamente 240 mL de oxígeno puro/min y tiene una frecuencia respiratoria de 12 veces por minuto. Si el aire inhalado contiene 20% de oxígeno en volumen y el aire exhalado 16%, ¿cuál es el volumen de aire por respiración? (Suponga que el volumen de aire inhalado es igual al del aire exhalado.)

1.68 *a)* Con referencia al problema 1.67, calcule el volumen total (en litros) del aire que respira por día un adulto. *b)* En una ciudad con tráfico pesado, el aire contiene 2.1×10^{-6} L de monóxido de carbono (un gas venenoso) por litro. Calcule la ingestión diaria promedio (en litros) de monóxido de carbono de una persona.

1.69 El volumen total del agua de mar es 1.5×10^{21} L. Suponga que esta agua contiene 3.1 por ciento en masa de cloruro de sodio y su densidad es de 1.03 g/mL. Calcule la masa total de cloruro de sodio en kilogramos y en toneladas (1 ton = 2 000 lb; 1 lb = 453.6 g.)

1.70 El magnesio (Mg) es un metal valioso que se utiliza en aleaciones, en baterías y en la fabricación de reactivos químicos. Se obtiene principalmente del agua de mar, que contiene 1.3 g de Mg por kilogramo de agua de mar. Con referencia al problema 1.69, calcule el volumen de agua de mar (en litros) necesario para extraer 8.0×10^4 ton de Mg, que es la producción anual del metal en Estados Unidos.

1.71 A una estudiante se le da un crisol y se le pide demostrar si está hecho de platino puro. La estudiante primero pesa el crisol en aire y luego lo pesa suspendido en agua (densidad del agua 0.9986 g/mL). Las lecturas de las pesadas son 860.2 g y 820.2 g, respectivamente. Con base en estas mediciones, y dado que la densidad del platino es de 21.45 g/cm^3, ¿a qué conclusión llegaría? (*Sugerencia*: Un objeto suspendido en un fluido se mantiene a flote por la masa del fluido desplazada por el objeto. Desprecie la presión de flotación del aire.)

1.72 El área de la superficie y la profundidad promedio del océano Pacífico son de 1.8×10^8 km^2 y 3.9×10^3 m, respectivamente. Calcule el volumen de agua (en litros) del océano.

1.73 La unidad "onza troy" se usa a menudo para metales preciosos como el oro (Au) y el platino (Pt). (1 onza troy = 31.103 g.) *a)* Una moneda de oro pesa 2.41 onzas troy. Calcule su masa en gramos. *b)* ¿Una onza troy es más pesada o más ligera que una onza? (1 lb = 16 oz; 1 lb = 453.6 g.)

1.74 El osmio (Os) es el elemento más denso que se conoce (densidad = 22.57 g/cm^3). Calcule la masa en libras y en kilogramos de una esfera de Os de 15 cm de diámetro (aproximadamente el tamaño de una uva). Vea el problema 1.55 para el volumen de una esfera.

1.75 El porcentaje de error se expresa a menudo como el valor absoluto de la diferencia entre el valor verdadero y el experimental, dividido entre el valor verdadero:

$$\text{porcentaje de error} = \frac{|\text{valor verdadero} - \text{valor experimental}|}{|\text{valor verdadero}|} \times 100\%$$

Las líneas verticales indican valor absoluto. Calcule el porcentaje de error para las siguientes mediciones: *a)* La densidad del alcohol (etanol) encontrada es de 0.802 g/mL. (Valor real: 0.798 g/mL.) *b)* La masa de oro de un arete fue de 0.837 g. (Valor real: 0.864 g.)

1.76 La abundancia de los elementos naturales en el cuerpo humano, expresada como porcentaje en masa, es: oxígeno (O), 65%; carbono (C), 18%; hidrógeno (H), 10%; nitrógeno (N), 3%; calcio (Ca), 1.6%; fósforo (P), 1.2%; los otros elementos constituyen el 1.2%. Calcule la masa en gramos de cada elemento en el cuerpo de una persona de 62 kg.

1.77 El récord mundial (de 1997) en la carrera de una milla para hombres es de 3 min 44.39 s. A esta velocidad, ¿cuánto tomaría recorrer una pista de 1 500 m? (1 mi = 1 609 m.)

1.78 Venus, el segundo planeta más cercano al Sol, tiene una temperatura en su superficie de 7.3×10^2 K. Convierta esta temperatura a °C y °F.

1.79 La calcopirita, el principal mineral de cobre (Cu), contiene 34.63 por ciento de Cu en masa. ¿Cuántos gramos de Cu pueden obtenerse a partir de 5.11×10^3 kg del mineral?

1.80 Se ha estimado que la explotación del oro (Au) asciende a 8.0×10^4 toneladas. Suponga un costo para el oro de 350 dólares por onza. ¿Cuál es el valor total de esta cantidad de oro?

1.81 Un volumen de 1.0 mL de agua de mar contiene aproximadamente 4.0×10^{-12} g de oro. El volumen total del agua del océano es de 1.5×10^{21} L. Calcule la cantidad total de oro (en gramos) que hay en el agua de mar, así como el valor del oro en dólares (véase el problema 1.80). ¿Con tanto oro que hay en el océano, por qué nadie se ha hecho rico explotándolo de ahí?

1.82 Las mediciones muestran que 1.0 g de hierro (Fe) contiene 1.1×10^{22} átomos de Fe. ¿Cuántos átomos de Fe hay en 4.9 g de Fe y cuál es la cantidad total de hierro en el cuerpo de un adulto promedio?

1.83 La capa externa más delgada de la Tierra, denominada corteza, contiene sólo 0.50% de la masa total de la Tierra y aun así es la fuente de casi todos los elementos (la atmósfera proporciona elementos como oxígeno, nitrógeno y algunos otros gases). El silicio (Si) es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre (27.2% en masa). Calcule la masa de silicio en kilogramos en la corteza terrestre. (La masa de la Tierra es de 5.9×10^{21} toneladas. 1 ton = 2 000 lb; 1 lb = 453.6 g.)

1.84 El diámetro de un átomo de cobre (Cu) es aproximadamente 1.3×10^{-12} m. ¿Cuántas veces se puede dividir una pieza de 10 cm de alambre de cobre hasta que se reduzca a dos átomos de cobre? (Suponga que existen herramientas apropiadas para este procedimiento y que los átomos de cobre están en contacto entre sí formando una hilera en línea recta. Redondee la respuesta a un entero.)

1.85 Un galón de gasolina en un motor de automóvil produce en promedio 9.5 kg de dióxido de carbono, que es un gas de invernadero, es decir, promueve el calentamiento de la atmósfera terrestre. Calcule la producción anual de este gas, en kilogramos, si existen 40 millones de automóviles en Estados Unidos, y cada uno cubre una distancia de 5 000 mi con una velocidad de consumo de 20 millas por galón.

1.86 Una hoja de papel aluminio (Al) tiene un área total de 1.000 pies^2 y una masa de 3.636 g. ¿Cuál es el grosor del papel en milímetros? (Densidad del Al = 2.699 g/cm^3.)

1.87 Analice si cada una de las siguientes mezclas es homogénea o heterogénea: *a*) aire en una botella cerrada; *b*) aire en la ciudad de Nueva York.

1.88 El cloro se utiliza para desinfectar albercas. La concentración aceptada para este fin es de 1 ppm de cloro, o 1 g de cloro por millón de gramos de agua. Calcule el volumen (en mililitros) de una solución de cloro que deberá añadir la propietaria de una alberca si la solución contiene 6.0% de cloro en masa y la alberca tiene 2.0×10^4 galones de agua (1 galón = 3.79 L; densidad de los líquidos = 1.0 g/mL.)

1.89 La reserva mundial total de petróleo se ha estimado en 2.0×10^{22} J (el joule es la unidad de energía, 1 J = 1 kg m^2/s^2). A la actual velocidad de consumo, 1.8×10^{20} J/año, ¿cuánto tiempo tomaría agotar la reserva?

1.90 Para conservar el agua, los químicos aplican una delgada película de un cierto material inerte sobre la superficie del agua para disminuir su velocidad de evaporación. Esta técnica fue introducida hace tres siglos por Benjamín Franklin, quien encontró que 0.10 mL de aceite podría extenderse cubriendo una superficie de 40 m^2 de agua. Suponiendo que el aceite forma una *monocapa*, es decir, una capa cuyo grosor es de una molécula, determine la longitud en nanómetros de cada molécula de aceite. (1 nm = 1×10^{-9} m.)

1.91 La fluoración es el proceso de agregar compuestos de flúor al agua potable para ayudar a combatir la caries dental. Una concentración de 1 ppm de flúor es suficiente para este fin. (1 ppm significa una parte por millón, o 1 g de flúor por un millón de gramos de agua.) El compuesto normalmente seleccionado para este fin es el fluoruro de sodio, que también se le añade a algunos dentífricos. Calcule la cantidad de fluoruro de sodio, en kilogramos, que se necesita anualmente para una ciudad de 50 000 personas si el consumo diario de agua por persona es de 150 galones. ¿Qué porcentaje de fluoruro de sodio se "desperdicia" si cada persona sólo utiliza 6.0 L de agua por día para beber y cocinar? (El fluoruro de sodio contiene 45.0% de flúor en masa. 1 galón = 3.79 L; 1 año = 365 días; 1 ton = 2 000 lb; 1 lb = 453.6 g; densidad del agua = 1.0 g/mL.)

1.92 Una compañía de gas de Massachusetts cobra 1.30 dólares por 15.0 pies^3 de gas natural. *a*) Convierta esta relación a dólares por litro de gas. *b*) Al hervir un litro de agua se consumen 0.304 pies^3 de gas empezando a la temperatura ambiente (25°C). ¿Cuánto costaría calentar un recipiente con 2.1 L de agua?

1.93 Las feromonas son compuestos secretados por las hembras de muchas especies de insectos para atraer a los machos. Típicamente, 1.0×10^{-8} g de una feromona es suficiente para llegar a todos los insectos macho blanco dentro de un radio de 0.50 mi. Calcule la densidad de la feromona (en gramos por litro) en un espacio cilíndrico de aire con un radio de 0.50 mi y una altura de 40 ft.

1.94 Los dinosaurios dominaron la vida terrestre durante millones de años y después desaparecieron repentinamente. En la etapa de recolección de datos, los paleontólogos estudiaron los fósiles y los esqueletos que encontraron en las rocas en varias capas de la corteza terrestre. Sus descubrimientos les permitieron elaborar un mapa con las diferentes especies que existieron en la Tierra durante periodos geológicos específicos. También mostraron que no se encontraron esqueletos de dinosaurios en rocas que se formaron inmediatamente después del periodo Cretácico, que data de hace 65 millones de años. Por esta razón, supusieron que los dinosaurios se extinguieron hace 65 millones de años.

Entre las muchas hipótesis que explican su desaparición está la que habla de la interrupción de la cadena alimenticia y el cambio drástico del clima, como consecuencia de las violentas erupciones volcánicas. Sin embargo, no había evidencias convincentes para ninguna hipótesis, hasta 1977. Fue entonces cuando un grupo de paleontólogos que estaba trabajando en Italia encontró algunas piezas del rompecabezas en un lugar cercano a Gubbio. Los análisis químicos de una capa de arcilla que se depositó sobre los sedimentos formados durante el periodo Cretácico (y, por tanto es una capa que registra los acontecimientos que ocurrieron *después* del periodo Cretácico) mostraron un contenido muy alto del elemento iridio. El iridio es un elemento muy raro en la corteza terrestre, pero es abundante en los asteroides.

Esta investigación condujo a la hipótesis de que la extinción de los dinosaurios ocurrió como se refiere a continuación. Para explicar la cantidad de iridio que se encontró, los científicos sugirieron que un enorme asteroide de varias millas de diámetro chocó contra la Tierra, momento de la desaparición de los dinosaurios. El impacto del asteroide sobre la superficie de la Tierra debe haber sido tan fuerte que, literalmente, causó la evaporación de una gran cantidad de rocas, sólidos y otros objetos que se encontraban en los alrededores. El polvo y los escombros que se formaron flotaron en el aire e impidieron el paso de la luz solar durante meses o años. Sin la luz solar suficiente, la mayoría de las plantas no pudo crecer y terminó por morir. Como consecuencia, perecieron muchos animales herbívoros y, finalmente, los animales carnívoros empezaron a pasar hambre. La limitación en las fuentes de alimentación afectó de manera más severa y rápidamente a los animales grandes que a los pequeños, por su necesidad de mayor cantidad de alimento. Por consiguiente, los grandes dinosaurios desaparecieron por la falta de alimentos. *a*) ¿Cómo se ilustra el método científico con el estudio de la extinción de los dinosaurios? *b*) Sugiera dos formas que permitan demostrar esta hipótesis. *c*) En la opinión del lector, ¿se justifica hacer referencia a la explicación del asteroide como una teoría para la extinción

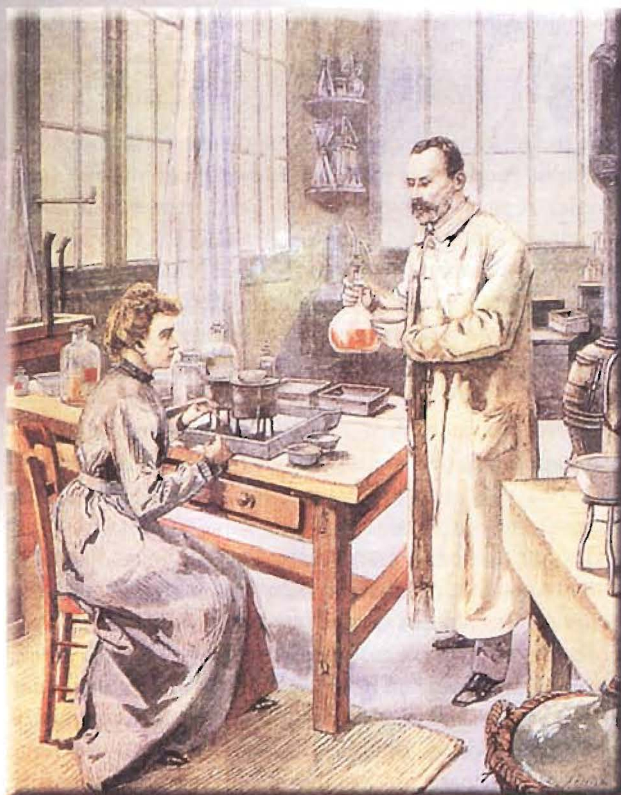
de los dinosaurios? *d*) La evidencia disponible sugiere que aproximadamente 20 por ciento de la masa del asteroide se hizo polvo y se dispersó de manera uniforme en la Tierra para después depositarse en la atmósfera. Este polvo constituye alrededor de 0.02 g/cm^2 de la superficie de la Tierra. El asteroide probablemente tenía una densidad de unos 2 g/cm^3. Calcule la masa (en kilogramos y toneladas) y el radio (en metros) del asteroide, suponiendo que tuviera forma esférica. (El área de la Tierra es 5.1×10^{14} m^2; 1 lb = 453.6 g.) (Fuente: *Consider a Spherical Cow—A Course in Environmental Problem Solving,* J. Harte, University Science Books, Mill Valley, CA, 1988. Con autorización.)

Respuestas a los ejercicios

1.1 96.5 g. **1.2** 341 g. **1.3** *a*) 621.5°F, *b*) 78.3°C, *c*) −196°C. **1.4** *a*) Dos, *b*) cuatro, *c*) tres, *d*) dos, *e*) tres o dos. **1.5** *a*) 26.76 L, *b*) 4.4 g, *c*) 1.6×10^7 dm, *d*) 0.0756 g/mL, *e*) 6.69×10^4 m. **1.6** 2.36 lb. **1.7** 1.08×10^5 m^3. **1.8** 0.534 g/cm^3.

CAPÍTULO 2

Átomos, moléculas y iones



La ilustración muestra a Marie y Pierre Curie trabajando en su laboratorio. Los Curie estudiaron e identificaron muchos elementos radiactivos.

Introducción

Desde épocas remotas, los humanos se han interesado por la naturaleza de la materia. Las ideas modernas sobre la estructura de la materia se basan en la teoría atómica de Dalton, de principios del siglo XIX. En la actualidad se sabe que toda la materia está formada por átomos, moléculas y iones. La química siempre se relaciona, de una u otra forma, con estas especies.

2.1 La teoría atómica

En el siglo V a.C., el filósofo griego Demócrito expresó la idea de que toda la materia estaba formada por muchas partículas pequeñas e indivisibles que llamó *átomos* (que significa indestructible o indivisible). A pesar de que la idea de Demócrito no fue aceptada por muchos de sus contemporáneos (entre ellos, Platón y Aristóteles), ésta se mantuvo. Las evidencias experimentales de algunas investigaciones científicas apoyaron el concepto del "atomismo", lo que condujo, de manera gradual, a las definiciones modernas de elementos y compuestos. En 1808, un científico inglés, el profesor John Dalton,[1] formuló una definición precisa de las unidades indivisibles con las que está formada la materia y que llamamos átomos.

El trabajo de Dalton marcó el principio de la era de la química moderna. Las hipótesis sobre la naturaleza de la materia, en las que se basa la teoría atómica de Dalton, pueden resumirse como sigue:

1. Los elementos están formados por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos. Todos los átomos de un mismo elemento son idénticos, tienen igual tamaño, masa y propiedades químicas. Los átomos de un elemento son diferentes a los átomos de todos los demás elementos.
2. Los compuestos están formados por átomos de más de un elemento. En cualquier compuesto, la relación del número de átomos entre dos de los elementos presentes siempre es un número entero o una fracción sencilla.
3. Una reacción química implica sólo la separación, combinación o reordenamiento de los átomos; nunca supone la creación o destrucción de los mismos.

En la figura 2.1 se muestra una representación esquemática de las dos primeras hipótesis.

El concepto de Dalton sobre un átomo es mucho más detallado y específico que el concepto de Demócrito. La primera hipótesis establece que los átomos de un elemento son diferentes de los átomos de todos los demás elementos. Dalton no intentó describir la estructura o composición de los átomos. Tampoco tenía idea de cómo era un átomo, pero se dio cuenta de que la diferencia en las propiedades mostradas por elementos como el hidrógeno y el oxígeno, sólo se puede explicar a partir de la idea de que los átomos de hidrógeno son diferentes de los átomos de oxígeno.

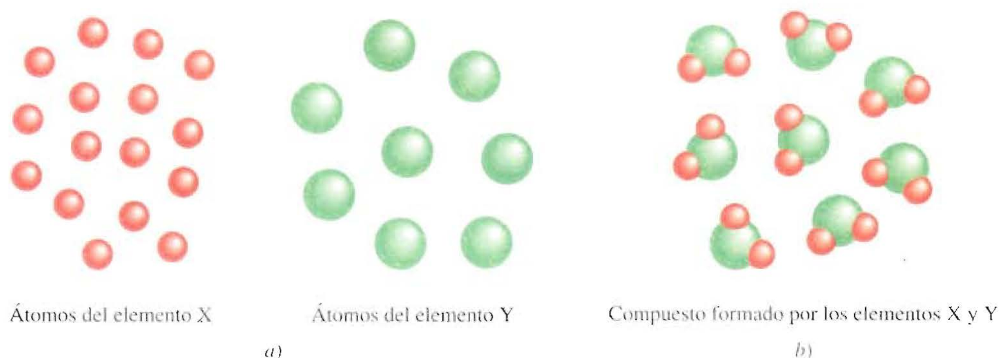


FIGURA 2.1 *a) De acuerdo con la teoría atómica de Dalton, los átomos de un mismo elemento son idénticos, pero los átomos de un elemento son diferentes a los átomos de otros elementos. b) Compuesto formado por átomos de los elementos X y Y. En este caso, la relación de átomos del elemento X y átomos del elemento Y es 2 : 1.*

[1] John Dalton (1766-1844). Químico, matemático y filósofo inglés, además de la teoría atómica formuló varias leyes sobre gases y fue el primero en dar una descripción detallada sobre la ceguera a los colores, enfermedad que él padecía. Se ha descrito a Dalton como un experimentador desinteresado, con un deficiente manejo del lenguaje. Su único pasatiempo era jugar a los bolos, los jueves por la tarde. Probablemente la visión de esas bolas de madera le dio la idea de la teoría atómica.

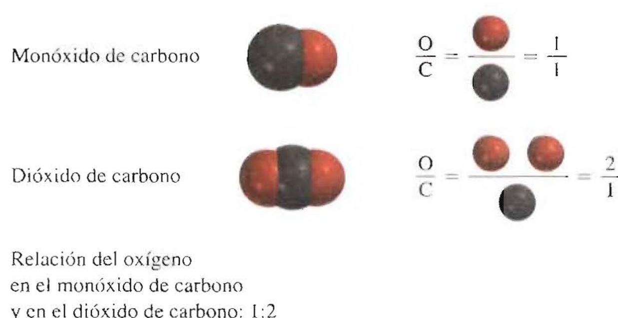


FIGURA 2.2 *Ilustración de la ley de Dalton de las proporciones múltiples.*

La segunda hipótesis sugiere que, para formar un determinado compuesto, no solamente se necesitan los átomos de los elementos correctos, sino que es indispensable un número específico de dichos átomos. Esta idea es una extensión de una ley publicada en 1799 por el químico francés Joseph Proust.[2] La ***ley de las proporciones definidas*** de Proust establece que *muestras diferentes de un mismo compuesto siempre contienen los mismos elementos y en la misma proporción de masa*. Así, si se analizan muestras de dióxido de carbono gaseoso obtenidas de diferentes fuentes, en todas las muestras se encontrará la misma proporción de masa de carbono y oxígeno. Entonces, si la proporción de las masas de los diferentes elementos de un compuesto es una cantidad fija, la proporción de los átomos de los elementos en dicho compuesto también debe ser constante.

La segunda hipótesis de Dalton confirma otra importante ley, la ***ley de las proporciones múltiples***. Según esta ley, *si dos elementos pueden combinarse para formar más de un compuesto, la masa de uno de los elementos que se combina con una masa fija del otro, mantiene una relación de números enteros pequeños*. La teoría de Dalton explica la ley de las proporciones múltiples de una manera muy sencilla: diferentes compuestos formados por los mismos elementos difieren en el número de átomos de cada clase. Por ejemplo, el carbono forma dos compuestos estables con el oxígeno, llamados monóxido de carbono y dióxido de carbono. Las técnicas modernas de medición indican que un átomo de carbono se combina con un átomo de oxígeno en el monóxido de carbono, y con dos átomos de oxígeno en el dióxido de carbono. De esta manera, la proporción de oxígeno en el monóxido de carbono y en el dióxido de carbono es 1 : 2. Este resultado está de acuerdo con la ley de las proporciones múltiples (figura 2.2).

La tercera hipótesis de Dalton es una forma de enunciar la ***ley de la conservación de la masa***, la cual establece que *la materia no se crea ni se destruye*. Debido a que la materia está formada por átomos, que no cambian en una reacción química, se concluye que la masa también se debe conservar. La brillante idea de Dalton sobre la naturaleza de la materia fue el principal estímulo para el rápido progreso de la química durante el siglo XIX.

2.2 La estructura del átomo

Con base en la teoría atómica de Dalton, un ***átomo*** se define como *la unidad básica de un elemento que puede intervenir en una combinación química*. Dalton describió un átomo como una partícula extremadamente pequeña e indivisible. Sin embargo, una serie de investigaciones iniciadas alrededor de 1850, y que continuaron hasta el siglo XX, demostraron claramente que los átomos tienen una estructura interna, es decir, que están formados por partículas aún más pequeñas, llamadas *partículas subatómicas*. Estas in-

[2] Joseph Louis Proust (1754-1826). Químico francés. Proust fue la primera persona que aisló azúcar a partir de las uvas.

vestigaciones condujeron al descubrimiento de tres partículas: electrones, protones y neutrones.

El electrón

En la década de 1890, muchos científicos estaban interesados en el estudio de la ***radiación***, *la emisión y transmisión de la energía a través del espacio en forma de ondas*. La información obtenida por estas investigaciones contribuyó al conocimiento de la estructura atómica. Para investigar sobre este fenómeno se utilizó un tubo de rayos catódicos, precursor de los tubos utilizados en los televisores (figura 2.3). Consta de un tubo de vidrio del cual se ha evacuado casi todo el aire. Si se colocan dos placas metálicas y se conectan a una fuente de alto voltaje, la placa con carga negativa, llamada *cátodo*, emite un rayo invisible. Este rayo catódico se dirige hacia la placa con carga positiva, llamada *ánodo*, que atraviesa por una perforación y continúa su trayectoria hasta el otro extremo del tubo. Cuando dicho rayo alcanza el extremo, cubierto de una manera especial, produce una fuerte fluorescencia o luz brillante.

En algunos experimentos se colocaron, *por fuera* del tubo de rayos catódicos, dos placas cargadas eléctricamente y un electroimán (véase la figura 2.3). Cuando se conecta el campo magnético y el campo eléctrico permanece desconectado, los rayos catódicos alcanzan el punto A del tubo. Cuando está conectado solamente el campo eléctrico, los rayos llegan al punto C. Cuando tanto el campo magnético como el eléctrico están desconectados, o bien cuando ambos están conectados pero se balancean de forma que se cancelan mutuamente, los rayos alcanzan el punto B. De acuerdo con la teoría electromagnética, un cuerpo cargado, en movimiento, se comporta como un imán y puede interactuar con los campos magnéticos y eléctricos que atraviesa. Debido a que los rayos catódicos son atraídos por la placa con carga positiva y repelidos por la placa con carga negativa, deben consistir en partículas con carga negativa. Actualmente, estas *partículas con carga negativa* se conocen como ***electrones***. En la figura 2.4 se muestra el efecto de un imán sobre los rayos catódicos.

Los electrones normalmente se encuentran en los átomos. Sin embargo, se pueden estudiar de manera individual.

El físico inglés J. J. Thomson,[3] utilizó un tubo de rayos catódicos y su conocimiento de la teoría electromagnética para determinar la relación entre la carga eléctrica y la masa de un electrón. El número que obtuvo fue de -1.76×10^8 C/g, en donde C es la

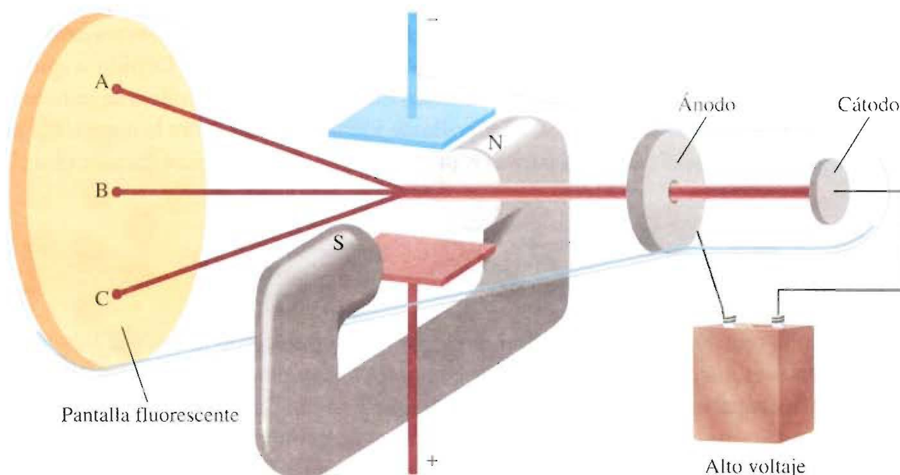


FIGURA 2.3 *Tubo de rayos catódicos con un campo eléctrico perpendicular a la dirección de los rayos catódicos y a un campo magnético externo. Los símbolos N y S representan los polos norte y sur de un imán. Los rayos catódicos alcanzan el final del tubo en el punto A, en presencia de un campo magnético; en el punto C, en presencia de un campo eléctrico, y en el punto B, cuando no hay campos externos presentes o bien cuando los efectos del campo eléctrico y del campo magnético se cancelan mutuamente.*

[3] Joseph John Thomson (1856-1940). Físico británico, recibió el Premio Nobel de física en 1906 por el descubrimiento del electrón.


a)

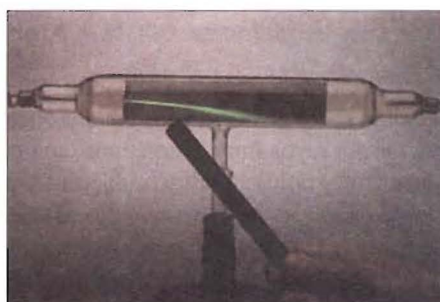

b)

FIGURA 2.4 *a) Rayos catódicos producidos en un tubo de descarga. Por sí mismos, estos rayos son invisibles; el color verde se debe a la fluorescencia que produce el sulfuro de zinc, que recubre al tubo. b) Los rayos catódicos son desviados por la presencia de un imán.*

unidad de carga eléctrica, en *coulombs*. Más tarde, entre 1908 y 1917, R. A. Millikan[4] llevó a cabo una serie de experimentos para medir la carga del electrón con gran precisión. Su trabajo demostró que la carga de cada electrón era exactamente la misma. En su experimento, Millikan analizó el movimiento de minúsculas gotas de aceite que adquirían carga estática a partir de los iones del aire. Suspendía en el aire las gotas cargadas mediante la aplicación de un campo eléctrico y seguía su movimiento con un microscopio (figura 2.5). Al aplicar sus conocimientos sobre electrostática, Millikan encontró que la carga de un electrón es de -1.6022×10^{-19} C. A partir de estos datos calculó la masa de un electrón:

$$\begin{aligned}\text{masa de un electrón} &= \frac{\text{carga}}{\text{carga/masa}} \\ &= \frac{-1.6022 \times 10^{-19}\,\text{C}}{-1.76 \times 10^{8}\,\text{C/g}} \\ &= 9.10 \times 10^{-28}\,\text{g}\end{aligned}$$

Que es un valor de masa extremadamente pequeño.

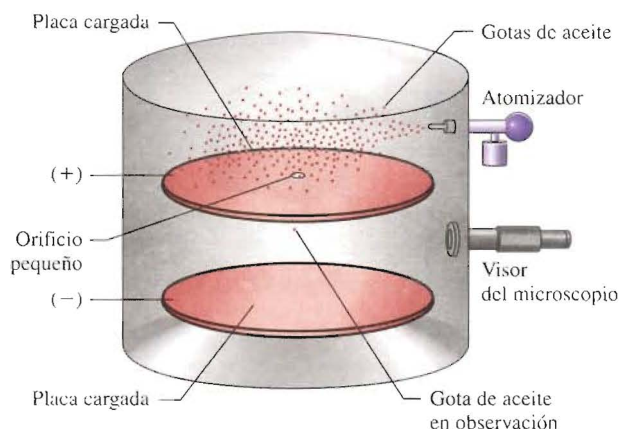


FIGURA 2.5 *Diagrama esquemático del experimento de Millikan de la gota de aceite.*

[4] Robert Andrews Millikan (1868-1953). Físico norteamericano, galardonado con el Premio Nobel de física en 1923 por la determinación de la carga del electrón.

Radiactividad

En 1895, el físico alemán Wilhelm Röntgen[5] observó que cuando los rayos catódicos incidían sobre el vidrio y los metales, hacían que éstos emitieran unos rayos desconocidos. Estos rayos muy energéticos eran capaces de atravesar la materia, oscurecían las placas fotográficas, incluso cubiertas, y producían fluorescencia en algunas sustancias. Debido a que estos rayos no eran desviados de su trayectoria por un imán, no estaban constituidos por partículas con carga, como los rayos catódicos. Röntgen les dio el nombre de rayos X, por su naturaleza desconocida.

Poco después del descubrimiento de Röntgen, Antoine Becquerel,[6] profesor de física en París, empezó a estudiar las propiedades fluorescentes de las sustancias. Accidentalmente encontró que algunos compuestos de uranio oscurecían las placas fotográficas cubiertas, incluso en ausencia de rayos catódicos. Al igual que los rayos X, los rayos provenientes de los compuestos de uranio resultaban altamente energéticos y no los desviaba un imán, pero diferían de los rayos X en que se emitían de manera espontánea. Marie Curie,[7] discípula de Becquerel, sugirió el nombre de ***radiactividad*** para describir la *emisión espontánea de partículas y/o radiación*. Desde entonces se dice que un elemento es *radiactivo* si emite radiación de manera espontánea.

La *desintegración* o descomposición de las sustancias radiactivas, como el uranio, produce tres tipos de rayos diferentes. Dos de estos rayos son desviados de su trayectoria por placas metálicas con cargas opuestas (figura 2.6). Los ***rayos alfa*** (α) constan de *partículas cargadas positivamente*, llamadas ***partículas*** $\boldsymbol{\alpha}$, que se apartan de la placa con carga positiva. Los ***rayos beta*** (β), o ***partículas*** β, son *electrones* y se alejan de la placa con carga negativa. Un tercer tipo de radiación consta de rayos de alta energía,

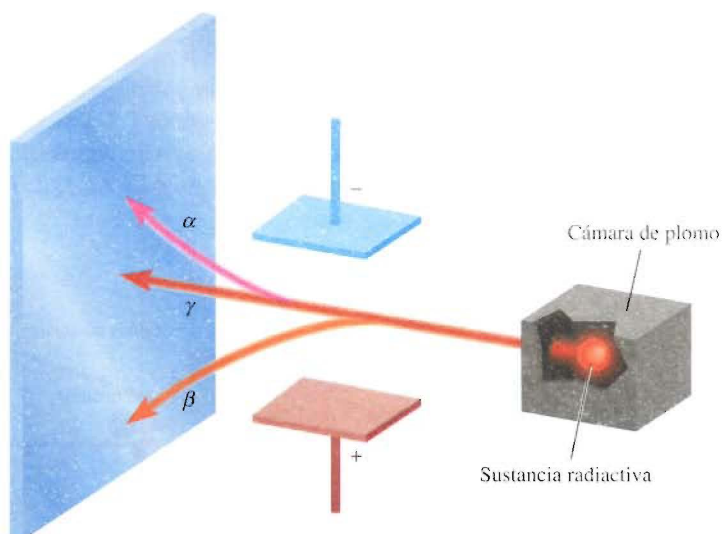


FIGURA 2.6 *Los tres tipos de rayos emitidos por elementos radiactivos. Los rayos β consisten en partículas con carga negativa (electrones), por lo que son atraídos por la placa cargada positivamente. Lo contrario ocurre con los rayos α, que tienen carga positiva y se dirigen hacia la placa cargada negativamente. Debido a que los rayos γ no presentan carga, su trayectoria no se ve afectada por un campo eléctrico externo.*

[5] Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923). Físico alemán, recibió el Premio Nobel de física en 1901 por el descubrimiento de los rayos X.

[6] Antoine Henri Becquerel (1852-1908). Físico francés, galardonado con el Premio Nobel de física en 1903 por el descubrimiento de la radiactividad del uranio.

[7] Marie (Marya Sklodowska) Curie (1867-1934). Química y física polaca, por nacimiento. En 1903 ella y su esposo francés, Pierre Curie, fueron galardonados con el Premio Nobel de física por su trabajo sobre la radiactividad. En 1911 ella recibió de nuevo el Premio Nobel, en esta ocasión de química, por su trabajo con los elementos radiactivos radio y polonio. Es una de las tres únicas personas que ha recibido en dos ocasiones el Premio Nobel en ciencias. A pesar de su gran contribución a las ciencias en 1911 se rechazó, por un voto, su nominación a la Academia de Ciencias Francesas ¡por el hecho de ser mujer! Su hija y su yerno, Irene y Frederic Joliot-Curie, compartieron el Premio Nobel de química en 1935.

llamados ***rayos gamma*** (γ). Al igual que los rayos X, los rayos γ no presentan carga y no les afecta un campo externo.

El protón y el núcleo

Desde principios de 1900 ya se conocían dos características de los átomos: contienen electrones y son eléctricamente neutros. Para que un átomo sea neutro debe contener el mismo número de cargas positivas y negativas. Thomson propuso que un átomo podía visualizarse como una esfera uniforme cargada positivamente, dentro de la cual se encontraban los electrones como si fueran las pasas en un pastel (figura 2.7). Este modelo, llamado "modelo del budín de pasas", se aceptó como una teoría durante algunos años.

En 1910 un físico neozelandés, Ernest Rutherford,[8] que estudió con Thomson en la Universidad de Cambridge, utilizó partículas α para demostrar la estructura de los átomos. Junto con su colega Hans Geiger[9] y un estudiante de licenciatura llamado Ernest Marsden,[10] Rutherford efectuó una serie de experimentos utilizando láminas muy delgadas de oro y de otros metales, como blanco de partículas α provenientes de una fuente radiactiva (figura 2.8). Ellos observaron que la mayoría de las partículas atravesaban la lámina sin desviarse, o bien con una ligera desviación. De vez en cuando, algunas partículas α eran dispersadas (o desviadas) de su trayectoria con un gran ángulo. ¡En algunos casos, las partículas α regresaban por la misma trayectoria hacia la fuente radiactiva! Éste fue el descubrimiento más sorprendente ya que, según el modelo de Thomson, la carga positiva del átomo era tan difusa que se esperaría que las partículas α atravesaran las láminas sin desviarse o con una desviación mínima. El comentario de Rutherford sobre este descubrimiento fue el siguiente: "Resultó tan increíble como si usted hubiera lanzado una bala de 15 pulgadas hacia un trozo de papel de seda y la bala se hubiera regresado hacia usted."

Tiempo después, Rutherford pudo explicar los resultados del experimento de la dispersión de partículas α utilizando un nuevo modelo de átomo. De acuerdo con Rutherford, la mayor parte de los átomos debe ser espacio vacío. Esto explica por qué la mayoría de

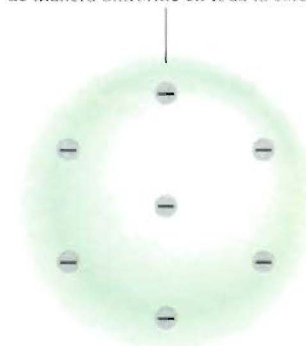
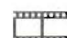
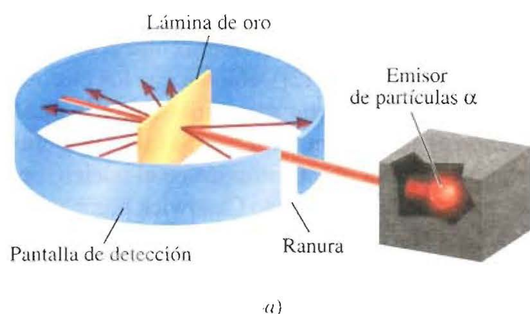


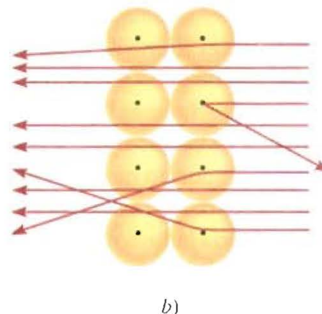
FIGURA 2.7 *Modelo atómico de Thomson, algunas veces llamado el modelo "del budín de pasas" por su semejanza con el tradicional postre inglés que contiene pasas. Los electrones están insertos en una esfera uniforme cargada positivamente.*



dispersión de una partícula α



a)



b)

FIGURA 2.8 *a) Diseño experimental de Rutherford para medir la dispersión de las partículas α causada por una lámina de oro. La mayoría de las partículas α atraviesan la lámina de oro con poca o ninguna desviación. Algunas se desvían con un ángulo grande. Ocasionalmente alguna partícula invierte su trayectoria. b) Esquema amplificado de la trayectoria de las partículas α al atravesar o ser desviadas por los núcleos.*

[8] Ernest Rutherford (1871-1937). Físico neozelandés. Rutherford realizó la mayor parte de su trabajo en Inglaterra (en las universidades de Manchester y de Cambridge). Recibió el Premio Nobel de química en 1908 por sus investigaciones sobre la estructura del núcleo atómico. Un comentario frecuente que siempre hacía a sus estudiantes era que "toda la ciencia es física o una colección de estampillas".

[9] Johannes Hans Wilhelm Geiger (1882-1945). Físico alemán. El trabajo Geiger se enfocó a la estructura del núcleo atómico y a la radiactividad. Inventó un dispositivo para medir la radiación, que actualmente se conoce como contador de Geiger.

[10] Ernest Marsden (1889-1970). Físico inglés. Es gratificante saber que un estudiante de licenciatura puede ayudar a ganar un Premio Nobel. Marsden contribuyó de manera significativa al desarrollo de la ciencia en Nueva Zelanda.

las partículas α atravesaron la lámina de oro sufriendo poca o ninguna desviación. Rutherford propuso que las cargas positivas de los átomos estaban concentradas en *un denso conglomerado central dentro del átomo*, que llamó ***núcleo***. Cuando una partícula α pasaba cerca del núcleo en el experimento, actuaba sobre ella una gran fuerza de repulsión, lo que originaba una gran desviación. Más aún, cuando una partícula α incidía directamente sobre el núcleo, experimentaba una repulsión tan grande que su trayectoria se invertía por completo.

Las partículas del núcleo que tienen carga positiva reciben el nombre de ***protones***. En otros experimentos se encontró que los protones tienen la misma *cantidad* de carga que los electrones y que su masa es de 1.67262×10^{-24} g, aproximadamente 1 840 veces la masa de las partículas con carga negativa, los electrones.

Hasta este punto, los científicos visualizaban el átomo de la siguiente manera: la masa del núcleo constituye la mayor parte de la masa total del átomo, pero el núcleo ocupa solamente $1/10^{13}$ del volumen total del átomo. Las dimensiones atómicas (y moleculares) se expresarán aquí, de acuerdo con el SI, con una unidad llamada *picómetro (pm)*, donde

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Una unidad muy utilizada para expresar longitudes atómicas, que no pertenece al SI, es el angstrom (Å; 1 Å = 100 pm).

El radio de un átomo es aproximadamente de 100 pm, mientras que el radio del núcleo atómico es solamente de 5×10^{-3} pm. Se puede apreciar la diferencia relativa entre el tamaño de un átomo y su núcleo imaginando que si un átomo tuviera el tamaño del estadio Astrodomo de Houston, el volumen de su núcleo sería comparable con el de una pequeña canica. Mientras que los protones están confinados en el núcleo del átomo, se considera que los electrones están esparcidos alrededor del núcleo y a cierta distancia de él.

El concepto de radio atómico tiene utilidad experimental, pero no debe suponerse que los átomos tienen dimensiones o superficies bien definidas. Más adelante se aprenderá que las regiones externas de los átomos son relativamente "difusas".

El neutrón

El modelo de Rutherford de la estructura atómica dejaba un importante problema sin resolver. Se sabía que el hidrógeno, el átomo más sencillo, contenía solamente un protón, y que el átomo de helio contenía dos protones. Por tanto, la relación entre la masa de un átomo de helio y un átomo de hidrógeno debería ser 2 : 1. (Debido a que los electrones son mucho más ligeros que los protones, se puede ignorar su contribución a la masa atómica.) Sin embargo, en realidad la relación es 4 : 1. Rutherford y otros investigadores habían propuesto que debería existir otro tipo de partícula subatómica en el núcleo, hecho que el físico inglés James Chadwick[11] probó en 1932. Cuando Chadwick bombardeó una delgada lámina de berilio con partículas α, el metal emitió una radiación de muy alta energía, similar a los rayos γ. Experimentos posteriores demostraron que esos rayos realmente constan de un tercer tipo de partículas subatómicas, que Chadwick llamó ***neutrones*** debido a que se demostró que eran *partículas eléctricamente neutras con una masa ligeramente mayor que la masa de los protones*. El misterio de la relación de las masas ahora podía explicarse. En el núcleo de helio existen dos protones y dos neutrones, mientras que en el núcleo de hidrógeno hay sólo un protón y no hay neutrones; por tanto, la relación es 4 : 1.

En la figura 2.9 se muestra la localización de las partículas elementales (protones, neutrones y electrones) en un átomo. Existen otras partículas subatómicas, pero el elec-

[11] James Chadwick (1891-1972). Físico británico. En 1935 recibió el Premio Nobel de física por demostrar la existencia de los neutrones.

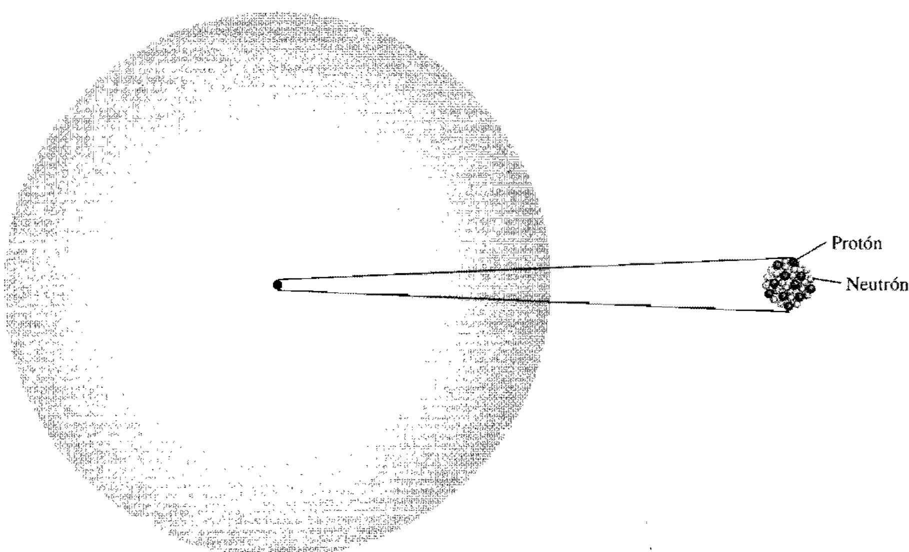


FIGURA 2.9 *Los protones y neutrones de un átomo están confinados en el núcleo, que es extremadamente pequeño. Los electrones forman una "nube" alrededor del núcleo.*

trón, el protón y el neutrón son los componentes fundamentales del átomo que son importantes para la química. En la tabla 2.1 se muestran los valores de carga y de masa de estas tres partículas elementales.

Tabla 2.1 Masa y carga de las partículas subatómicas

		Carga	
Partícula	**Masa (g)**	**Coulombs**	**Carga unitaria**
Electrón*	9.10939×10^{-28}	-1.6022×10^{-19}	−1
Protón	1.67262×10^{-24}	$+1.6022 \times 10^{-19}$	+1
Neutrón	1.67493×10^{-24}	0	0

* *Se han obtenido valores más exactos para la masa del electrón que los valores encontrados por Millikan.*

2.3 Número atómico, número de masa e isótopos

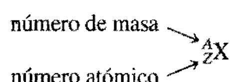
Todos los átomos se pueden identificar por el número de protones y neutrones que contienen. El ***número atómico (Z)*** es *el número de protones en el núcleo del átomo de un elemento.* En un átomo neutro el número de protones es igual al número de electrones, de manera que el número atómico también indica el número de electrones presentes en un átomo. La identidad química de un átomo queda determinada por su número atómico. Por ejemplo, el número atómico del nitrógeno es 7. Esto significa que cada átomo neutro de nitrógeno tiene 7 protones y 7 electrones. O bien, visto de otra forma, cada átomo en el universo que contenga 7 protones se llama "nitrógeno".

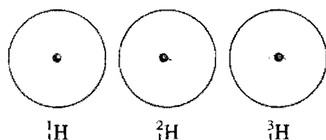
El ***número de masa (A)*** es *el número total de protones y neutrones presentes en el núcleo de un átomo de un elemento.* Con excepción de la forma más común del hidrógeno, que tiene un protón y no tiene neutrones, todos los núcleos atómicos contienen tanto protones como neutrones. En general, el número de masa está dado por

$$\text{número de masas} = \text{número de protones} + \text{número de neutrones}$$
$$= \text{número atómico} + \text{número de neutrones}$$

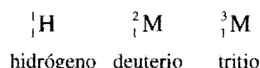
El número de neutrones en un átomo es igual a la diferencia entre el número de masa y el número atómico *(A – Z)*. Por ejemplo, el número de masa del flúor es 19 y su número atómico es 9 (lo que indica que tiene 9 protones en el núcleo). Así, el número de neutrones en un átomo de flúor es 19 – 9 = 10. Observe que el número atómico, el número de neutrones y el número de masa deben ser enteros positivos.

No todos los átomos de un elemento determinado tienen la misma masa. La mayoría de los elementos tiene dos o más ***isótopos***, *átomos que tienen el mismo número atómico pero diferente número de masa.* Por ejemplo, existen tres isótopos de hidrógeno. Uno de ellos, que se conoce como hidrógeno, tiene un protón y no tiene neutrones. El isótopo llamado *deuterio* contiene un protón y un neutrón, y el *tritio* tiene un protón y dos neutrones. La forma aceptada para denotar el número atómico y el número de masa de un elemento (X) es como sigue:





Así, para los isótopos de hidrógeno se escribe



Como otro ejemplo, considere dos isótopos comunes del uranio, con números de masa 235 y 238, respectivamente:



El primer isótopo se utiliza en reactores nucleares y en bombas atómicas, mientras que el segundo carece de las propiedades necesarias para tener tales aplicaciones. Con excepción del hidrógeno, que tiene un nombre diferente para cada uno de los isótopos, los isótopos de los elementos se identifican por su número de masa. Así, los isótopos anteriores se llaman uranio-235 (uranio doscientos treinta y cinco) y uranio-238 (uranio doscientos treinta y ocho).

Las propiedades químicas de un elemento están determinadas, principalmente, por los protones y electrones de sus átomos; los neutrones no participan en los cambios químicos en condiciones normales. En consecuencia, los isótopos del mismo elemento tienen un comportamiento químico semejante, forman el mismo tipo de compuestos y presentan reactividades semejantes.

El siguiente ejemplo muestra cómo calcular el número de protones, neutrones y electrones, a partir del número atómico y el número de masa.

Ejemplo 2.1 Indique el número de protones, neutrones y electrones para cada una de las siguientes especies: *a)* $^{17}_{8}O$, *b)* $^{199}_{80}Hg$ y *c)* $^{200}_{80}Hg$.

Razonamiento y solución Recuerde que el exponente se refiere al número de masa, y el subíndice, al número atómico. El número de masa siempre es mayor que el número atómico. (La única excepción es $^{1}_{1}H$, donde el número de masa es igual al número atómico.)

a) El número atómico es 8, de modo que hay 8 protones. El número de masa es 17, por lo que el número de neutrones es 17 – 8 = 9. El número de electrones es igual al de protones, es decir, 8.

b) El número atómico es 80, de modo que tiene 80 protones. El número de masa es 199, por lo que el número de neutrones es 199 – 80 = 119. El número de electrones es 80.

c) En este caso el número de protones es el mismo que en el caso *b*), es decir, 80. El número de neutrones es 200 – 80 = 120. El número de electrones también es el mismo que en el caso *b*), o sea, 80. Las especies en *b*) y *c*) son dos isótopos del mercurio semejantes químicamente.

Problemas similares: 2.15, 2.16.

Ejercicio ¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene el siguiente isótopo del cobre: ${}^{63}_{29}Cu$?

2.4 La tabla periódica

Más de la mitad de los elementos que se conocen en la actualidad se descubrieron entre 1800 y 1900. Durante este periodo los químicos observaron que muchos elementos mostraban grandes semejanzas entre ellos. El reconocimiento de las regularidades periódicas en las propiedades físicas y en el comportamiento químico, así como la necesidad de organizar la gran cantidad de información disponible sobre la estructura y propiedades de las sustancias elementales, condujeron al desarrollo de la ***tabla periódica***, *una tabla en la que se encuentran agrupados los elementos que tienen propiedades químicas y físicas semejantes*. En la figura 2.10 se muestra la tabla periódica moderna, en la cual los elementos están acomodados de acuerdo con su número atómico (que aparece sobre el símbolo del elemento), en *filas horizontales*, llamadas ***periodos***, y en *columnas verticales*, conocidas como ***grupos*** o ***familias***, de acuerdo con sus semejanzas en las propiedades químicas. Observe que los elementos 110 a 112, 114, 116 y 118 se han sintetizado recientemente, razón por la cual todavía carecen de nombre.*

Los elementos se dividen en tres categorías: metales, no metales y metaloides. Un ***metal*** es *un buen conductor del calor y la electricidad;* mientras que un ***no metal*** generalmente *es mal conductor del calor y la electricidad*. Un ***metaloide*** *presenta propiedades intermedias entre los metales y los no metales*. En la figura 2.10 se observa que la mayoría de los elementos que se conocen son metales; solamente 17 elementos son no metales y 8 son metaloides. A lo largo de cualquier periodo, las propiedades físicas y químicas de los elementos cambian en forma gradual de metálicas a no metálicas, de izquierda a derecha.

En general, se hace referencia a los elementos en forma colectiva, mediante su número de grupo en la tabla periódica (grupo 1A, grupo 2A, y así sucesivamente). Sin embargo, por conveniencia, algunos grupos de elementos tienen nombres especiales. *Los elementos del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr)* se llaman ***metales alcalinos***, y *los elementos del grupo 2A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra)* reciben el nombre de ***metales alcalinotérreos***. *Los elementos del grupo 7A (F, Cl, Br, I y At)* se conocen como ***halógenos,*** y *los elementos del grupo 8A (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) son los* ***gases nobles*** *o gases raros*.

La tabla periódica es una herramienta útil que correlaciona las propiedades de los elementos de una forma sistemática y ayuda a hacer predicciones con respecto al com-

* *N. de la T.:* Los físicos, que supuestamente sintetizaron el elemento superpesado 118, reconocieron dos años después que sus mediciones no eran confiables (a raíz de que ningún grupo científico ha podido reproducir esos experimentos). De modo que, hasta ahora, el último elemento conocido es el 116. Véase *Science* 293, 777 (2001), para más detalles.

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Metales

Metaloides

No metales

FIGURA 2.10 *La tabla periódica moderna. Los elementos están ordenados de acuerdo con sus números atómicos, los cuales aparecen sobre los símbolos. Excepto el hidrógeno (H), los no metales se localizan en la parte derecha de la tabla. Las dos filas de metales que se localizan abajo del cuerpo principal de la tabla periódica están separadas de manera convencional, para que la tabla no sea demasiado grande. En realidad, el cerio (Ce) debería continuar después del lantano (La), y el torio (Th) debería aparecer a la derecha del actinio (Ac). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha recomendado la designación de los grupos del 1 al 18, aunque todavía no es de uso frecuente. A lo largo de este libro se utilizará la notación estándar para los números de los grupos (1A-8A y 1B-8B). Los elementos 113, 115 y 117 todavía no se han sintetizado.*

portamiento químico. Más adelante, en el capítulo 8, se analizará con más detalle esta pieza clave para la química.

La sección de La química en acción de la página 47 describe la distribución de los elementos sobre la Tierra y en el cuerpo humano.

2.5 Moléculas y iones

De todos los elementos, sólo los seis gases nobles del grupo 8A de la tabla periódica (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) existen en la naturaleza como átomos sencillos. Por esta razón se dice que son gases *monoatómicos* (lo que significa un solo átomo). La mayor parte de la materia está compuesta por moléculas o iones formados por los átomos.

Moléculas

La naturaleza del enlace químico se estudiará en los capítulos 9 y 10.

Una ***molécula*** es un *agregado de, por lo menos, dos átomos en una colocación definitiva que se mantienen unidos a través de fuerzas químicas* (también llamadas *enlaces químicos*). Una molécula puede contener átomos del mismo elemento o átomos de dos o más elementos, siempre en una proporción fija, de acuerdo con la ley de las proporciones definidas que se explicó en la sección 2.1. Así, una molécula no siempre es un compuesto, el cual, por definición, está formado por dos o más elementos (véase la sección 1.2).

La química en acción

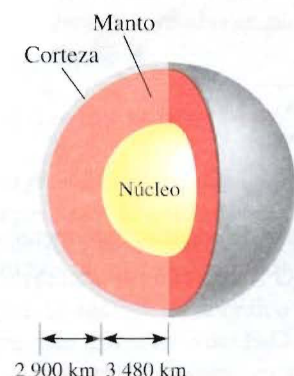
Distribución de los elementos en la corteza terrestre y en los sistemas vivos

La mayoría de los elementos se encuentran en la naturaleza. ¿Cómo están distribuidos en la corteza terrestre y cuáles son esenciales para los sistemas vivos?

La corteza terrestre se extiende desde la superficie de la Tierra hasta una profundidad aproximada de 40 km (alrededor de 25 millas). Debido a dificultades técnicas, los científicos no han podido estudiar la parte interior de la corteza con la misma facilidad con que han estudiado la superficie. No obstante, se cree que en el centro de la Tierra hay un núcleo sólido formado principalmente por hierro. Alrededor de dicho núcleo hay una capa llamada *manto*, que está formada por un fluido caliente que contiene hierro, carbono, silicio y azufre.

De los 83 elementos que se encuentran en la naturaleza, 12 de ellos constituyen el 99.7% del peso de la corteza terrestre. En orden decreciente de abundancia natural, son oxígeno (O), silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), potasio (K), titanio (Ti), hidrógeno (H), fósforo (P) y manganeso (Mn). Al analizar la abundancia natural de los elementos, se debe tener en mente que 1) los elementos no se encuentran distribuidos de manera uniforme en la corteza terrestre, y 2) la mayoría de los elementos se encuentran en forma combinada. Estos hechos proporcionan las bases para la mayoría de los métodos de obtención de los elementos puros, a partir de sus compuestos, como se estudiará más adelante.

En la siguiente tabla se presentan los elementos esenciales para el cuerpo humano. Los elementos que se encuentran en *cantidades mínimas*, y que merecen especial atención, son hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), yodo (I) y cobalto (Co); juntos constituyen el 1% de la masa corporal. Estos elementos son indispensables para algunas funciones biológicas, como el crecimiento, el transporte de oxígeno para el metabolismo y la defensa contra enfermedades. El equilibrio en la cantidad de estos elementos en el cuerpo es muy delicado. Su aumento o disminución durante un periodo largo puede causar serias enfermedades, retraso mental e incluso la muerte.



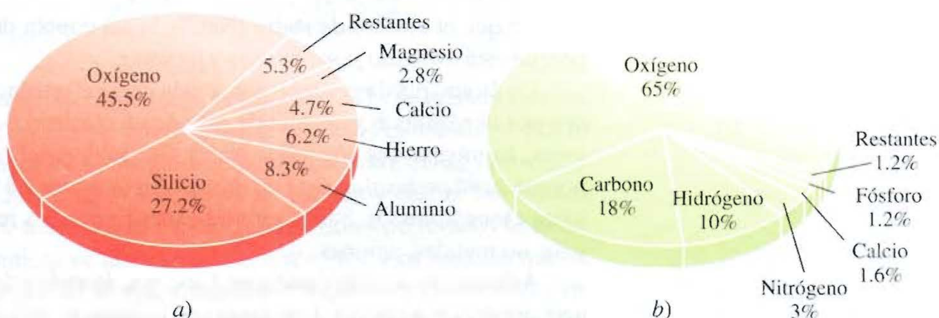
Estructura interna de la Tierra

Elementos esenciales en el cuerpo humano

Elemento	Porcentaje en masa*	Elemento	Porcentaje en masa*
Oxígeno	65	Sodio	0.1
Carbono	18	Magnesio	0.05
Hidrógeno	10	Hierro	< 0.05
Nitrógeno	3	Cobalto	< 0.05
Calcio	1.5	Cobre	< 0.05
Fósforo	1.2	Zinc	< 0.05
Potasio	0.2	Yodo	< 0.05
Azufre	0.2	Selenio	< 0.01
Cloro	0.2	Flúor	< 0.01

* El porcentaje en masa indica la cantidad del elemento, en gramos, presente en 100 g de muestra.

a) Abundancia natural de los elementos, en porcentaje en masa. Por ejemplo, la abundancia del oxígeno es de 45.5%. Esto significa que en una muestra de 100 g de corteza terrestre, en promedio, 45.5 g son de oxígeno. b) Abundancia de los elementos en el cuerpo humano, en porcentaje en masa.



El hidrógeno gaseoso, por ejemplo, es un elemento puro, pero consta de moléculas formadas por dos átomos de H cada una. Por otra parte, el agua es un compuesto molecular que contiene hidrógeno y oxígeno en una relación de dos átomos de H y un átomo de O. Al igual que los átomos, las moléculas son eléctricamente neutras.

Se dice que la molécula de hidrógeno, representada por H_2, es una ***molécula diatómica*** porque *contiene sólo dos átomos.* Otros elementos que existen normalmente como moléculas diatómicas son nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2), así como los elementos del grupo 7A: flúor (F_2), cloro (Cl_2), bromo (Br_2) y yodo (I_2). Por supuesto, una molécula diatómica puede contener átomos de diferentes elementos. Como ejemplos se pueden citar el cloruro de hidrógeno (HCl) y el monóxido de carbono (CO).

1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8A

Elementos que existen como moléculas diatómicas.

La gran mayoría de las moléculas contiene más de dos átomos. Pueden ser átomos de un mismo elemento, como el ozono (O_3), que está formado por tres átomos de oxígeno, o bien pueden ser combinaciones de dos o más elementos diferentes. *Las moléculas que contienen más de dos átomos* reciben el nombre de ***moléculas poliatómicas***. Al igual que el ozono (O_3), el agua (H_2O) y el amoniaco (NH_3), son moléculas poliatómicas.

Iones

Un ***ion*** es *un átomo o un grupo de átomos que tiene una carga neta positiva o negativa.* El número de protones, cargados positivamente, del núcleo de un átomo permanece igual durante los cambios químicos comunes (llamados reacciones químicas), pero se pueden perder o ganar electrones, cargados negativamente. La pérdida de uno o más electrones a partir de un átomo neutro forma un ***catión***, *un ion con carga neta positiva.* Por ejemplo, un átomo de sodio (Na) fácilmente puede perder un electrón para formar el catión sodio, que se representa como Na^+:

En el capítulo 8 se estudiará por qué los átomos de diferentes elementos pueden ganar o perder un número específico de electrones.

Átomo de Na	Ion Na^+
11 protones	11 protones
11 electrones	10 electrones

Por otra parte, un ***anión*** es *un ion cuya carga neta es negativa* debido a un incremento en el número de electrones. Por ejemplo, un átomo de cloro (Cl) puede ganar un electrón para formar el ion cloruro Cl^-:

Átomo de Cl	Ion Cl^-
17 protones	17 protones
17 electrones	18 electrones

Se dice que el cloruro de sodio (NaCl), la sal común de mesa, es un ***compuesto iónico*** porque está *formado por cationes y aniones.*

Un átomo puede perder o ganar más de un electrón. Como ejemplos de iones formados por la pérdida o ganancia de más de un electrón están: Mg^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-} y N^{3-}. Estos iones, lo mismo que los iones Na^+ y Cl^-, reciben el nombre de ***iones monoatómicos*** porque *contienen solamente un átomo.* En la figura 2.11 se muestra la carga de algunos iones monoatómicos. Salvo algunas excepciones, los metales tienden a formar cationes y los no metales, aniones.

Además, es posible combinar dos o más átomos y formar un ion que tenga una carga neta positiva o negativa. Los *iones que contienen más de un átomo,* como es el caso de OH^- (ion hidróxido), CN^- (ion cianuro) y NH_4^+ (ion amonio) se llaman ***iones poliatómicos***.

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li^+													C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
K^+	Ca^{2+}				Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Co^{2+} Co^{3+}	Ni^{2+}	Cu^+ Cu^{2+}	Zn^{2+}				Se^{2-}	Br^-	
Rb^+	Sr^{2+}									Ag^+	Cd^{2+}		Sn^{2+}		Te^{2-}	I^-	
Cs^+	Ba^{2+}										Hg_2^{2+} Hg^{2+}		Pb^{2+}				

FIGURA 2.11 *Iones monoatómicos comunes, ordenados de acuerdo con su posición en la tabla periódica. Observe que el ion Hg_2^{2+} contiene dos átomos.*

2.6 Fórmulas químicas

Los químicos utilizan las ***fómulas químicas*** para *expresar la composición de las moléculas y los compuestos iónicos, por medio de los símbolos químicos.* Composición significa no solamente los elementos presentes, sino también la proporción en la cual se combinan los átomos. Es necesario familiarizarse con dos tipos de fórmulas: fórmulas moleculares y fórmulas empíricas.

Fórmulas moleculares

Una ***fórmula molecular*** *indica el número exacto de átomos de cada elemento que están presentes en la unidad más pequeña de una sustancia.* En el análisis sobre moléculas, cada ejemplo se presenta con su fórmula molecular entre paréntesis. Así, H_2 es la fórmula molecular del hidrógeno, O_2 representa al oxígeno, O_3 es el ozono y H_2O representa al agua. El subíndice numérico indica el número de átomos de cada elemento que están presentes. En el caso del H_2O no aparece un subíndice para el O debido a que solamente hay un átomo de oxígeno en una molécula de agua; de esta manera se omite el subíndice "uno" de las fórmulas. Observe que oxígeno (O_2) y ozono (O_3) son alótropos del oxígeno. Un ***alótropo*** es *una de dos o más formas diferentes de un elemento.* Dos formas alotrópicas del elemento carbono –diamante y grafito–, son completamente diferentes no sólo en sus propiedades químicas, sino también en su costo relativo.

Modelos moleculares

Las moléculas son demasiado pequeñas como para poder observarlas de manera directa. Una forma efectiva para visualizarlas es mediante el uso de modelos moleculares. Por lo común se utilizan dos tipos de modelos moleculares: los modelos de *esferas y barras*, y los modelos *espaciales* (figura 2.12). En los modelos de esferas y barras los átomos están representados por esferas de madera o de plástico con orificios perforados en ellas. Para representar los enlaces químicos se utilizan barras o resortes. Los ángulos que se forman entre los átomos en los modelos se aproximan a los ángulos de enlace reales de las moléculas. Con excepción del átomo de H, todas las esferas son del mismo tamaño y cada tipo de átomo está representado por un color específico. En los modelos espaciales.

Véanse las páginas finales para el código de color de los átomos.

	Hidrógeno	Agua	Amoniaco	Metano
Fórmula molecular	H_2	H_2O	NH_3	CH_4
Fórmula estructural	H—H	H—O—H	H—N—H (con H unido a N)	H—C—H (con H arriba y abajo de C)
Modelo de esferas y barras				
Modelo espacial				

FIGURA 2.12 *Fórmulas molecular y estructural y modelos moleculares de cuatro moléculas sencillas.*

los átomos están representados por esferas truncadas que se mantienen unidas a presión de tal manera que los enlaces no se ven. El tamaño de las esferas es proporcional al tamaño de los átomos. El primer paso para construir un modelo molecular consiste en escribir la ***fórmula estructural***, que *muestra cómo están unidos entre sí los átomos de una molécula*. Por ejemplo, se sabe que en la molécula de agua cada uno de los átomos de H está unido a un átomo de O. Por tanto, la fórmula estructural del agua es H–O–H. Una línea que une dos símbolos atómicos representa un enlace químico.

Los modelos de esferas y barras muestran con claridad la distribución tridimensional de los átomos y son relativamente fáciles de construir. Sin embargo, el tamaño de las esferas no es proporcional al tamaño de los átomos. Como consecuencia, las barras por lo general exageran la distancia entre los átomos de una molécula. Los modelos espaciales son más exactos porque muestran la diferencia del tamaño de los átomos. El inconveniente es que su construcción requiere de más tiempo y no muestran bien la posición tridimensional de los átomos. En este texto se utilizarán constantemente ambos modelos.

Fórmulas empíricas

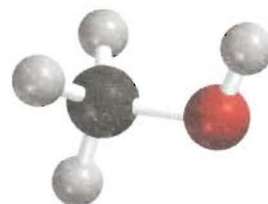
La fórmula molecular del peróxido de hidrógeno, sustancia que se utiliza como antiséptico y como agente blanqueador para fibras textiles y decolorante del cabello, es H_2O_2. Esta fórmula indica que cada molécula de peróxido de hidrógeno contiene dos átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno. La relación de átomos de hidrógeno a átomos de oxígeno en esta molécula es 2 : 2 o 1 : 1. La fórmula empírica del peróxido de hidrógeno es HO. En consecuencia, la ***fórmula empírica*** *indica cuáles elementos están presentes y la relación mínima, en número entero, entre sus átomos*, pero no necesariamente indica el número real de átomos en una molécula determinada. Como otro ejemplo, considere el compuesto hidrazina (N_2H_4), que se utiliza como combustible para cohetes. La fórmula empírica de la hidrazina es NH_2. La relación entre el nitrógeno y el hidrógeno es 1 : 2, tanto en la fórmula molecular (N_2H_4) como en la fórmula empírica (NH_2); sólo la fórmula molecular indica el número real de átomos de N (dos) y de H (cuatro) presentes en una molécula de hidrazina.

Las fórmulas empíricas son las fórmulas químicas más *sencillas*; se escriben de manera que los subíndices de las fórmulas moleculares se reduzcan a los números enteros más pequeños que sea posible. Las fórmulas moleculares son las fórmulas *verdaderas* de las moléculas. Como se estudiará en el capítulo 3, cuando los químicos analizan un compuesto desconocido, generalmente el primer paso consiste en la determinación de su fórmula empírica.

La palabra "empírica" significa "derivado de un experimento". Como se verá en el capítulo 3, las fórmulas empíricas se determinan experimentalmente.

Para muchas moléculas, la fórmula molecular y la fórmula empírica son la misma. Algunos ejemplos lo constituyen el agua (H_2O), el amoniaco (NH_3), el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4).

Los siguientes dos ejemplos tratan sobre cómo expresar las fórmulas moleculares a partir de modelos moleculares y cómo expresar fórmulas empíricas a partir de fórmulas moleculares.



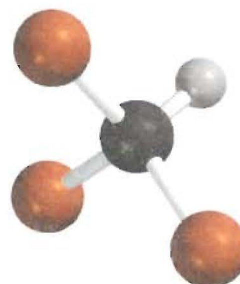
Metanol.

Ejemplo 2.2 Escriba la fórmula molecular del metanol, disolvente orgánico y anticongelante, a partir del modelo de esferas y barras que se muestra al margen.

Razonamiento y solución Analice el código de colores para los átomos (véanse las páginas finales). Tiene un átomo de C, cuatro átomos de H y un átomo de O. En consecuencia, la fórmula molecular es CH_4O. Sin embargo, la manera común de escribir la fórmula molecular del metanol es CH_3OH porque así se muestra cómo están unidos los átomos en la molécula.

Problemas similares: 2.43, 2.44.

Ejercicio Escriba la fórmula molecular del cloroformo, que se utiliza como disolvente y como agente para limpieza. El modelo de esferas y barras del cloroformo se muestra al margen.



Cloroformo.

Ejemplo 2.3 Escriba la fórmula empírica de las siguientes moléculas: *a*) acetileno (C_2H_2), que se utiliza en los sopletes para la soldadura; *b*) glucosa ($C_6H_{12}O_6$), sustancia conocida como azúcar sanguíneo; *c*) óxido nitroso (N_2O), compuesto gaseoso utilizado como anestésico (gas hilarante) y como propelente para cremas en aerosol.

Razonamiento y solución Recuerde que para establecer la fórmula empírica, los coeficientes de la fórmula molecular se deben escribir como los números enteros más pequeños que sea posible.

a) En el acetileno hay dos átomos de carbono y dos átomos de hidrógeno. Dividiendo los subíndices entre 2, se obtiene la fórmula empírica CH.

b) En la glucosa hay seis átomos de carbono, doce átomos de hidrógeno y seis átomos de oxígeno. Al dividir los subíndices entre 6, se obtiene la fórmula empírica CH_2O. Observe que al dividir los subíndices entre 3, se obtendría la fórmula $C_2H_4O_2$. Aunque la relación de átomos de carbono a hidrógeno y a oxígeno en $C_2H_4O_2$ es la misma que en $C_6H_{12}O_6$ (1 : 2 : 1), $C_2H_4O_2$ no es la fórmula más sencilla porque los subíndices no mantienen la relación más pequeña de números enteros.

c) Debido a que los subíndices en N_2O son los números enteros más pequeños posibles, la fórmula empírica del óxido nitroso es la misma que su fórmula molecular.

Problemas similares: 2.41, 2.42.

Ejercicio Escriba la fórmula empírica de la cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), estimulante que se encuentra en el té y el café.

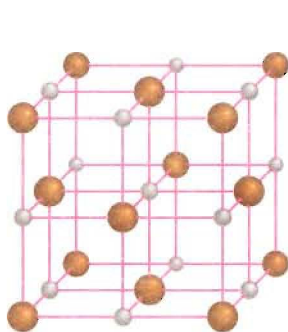
Fórmulas de los compuestos iónicos

Las fórmulas de los compuestos iónicos por lo general son las mismas que sus fórmulas empíricas debido a que los compuestos iónicos no están formados por unidades moleculares discretas. Por ejemplo, una muestra sólida de cloruro de sodio (NaCl) consiste en el mismo número de iones Na^+ y Cl^- dispuestos en una red tridimensional (figura 2.13). En este compuesto existe una relación de cationes y aniones de 1 : 1, de forma que el compuesto es eléctricamente neutro. Como puede apreciarse en la figura 2.13, en el NaCl no se encuentra un ion Na^+ asociado con un ion Cl^- en particular. De hecho, cada ion Na^+ es atraído por los seis iones Cl^- que le rodean, y viceversa. Así, NaCl es la fórmula empírica del cloruro de sodio. En otros compuestos iónicos la estructura real puede ser diferente, pero el arreglo de cationes y aniones es de tal forma que los compuestos son eléctricamente neutros. Observe que en la fórmula de un compuesto iónico no se muestra la carga del catión ni del anión.

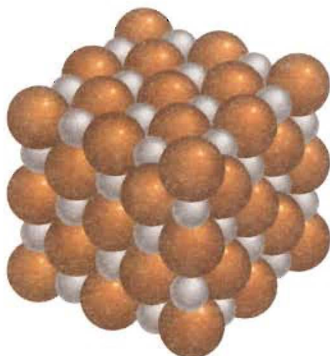
Para que los compuestos iónicos sean eléctricamente neutros, la suma de las cargas de los cationes y de los aniones de una fórmula debe ser igual a cero. Si las cargas de los cationes y de los aniones son numéricamente diferentes, se aplica la siguiente regla para que la fórmula sea eléctricamente neutra: *el subíndice del catión debe ser numéricamente igual a la carga del anión, y el subíndice del anión debe ser numéricamente igual a la carga del catión.* Si las cargas son numéricamente iguales, no es necesario poner subíndices. Esta regla se deriva del hecho de que las fórmulas de los compuestos iónicos son sus fórmulas empíricas, por lo que los subíndices ya son los números más pequeños posibles. Considere los siguientes ejemplos.

- **Bromuro de potasio.** El catión potasio K^+ y el anión bromuro Br^- se combinan para formar el compuesto iónico bromuro de potasio. La suma de las cargas es $+1 + (-1) = 0$, de modo que no es necesario escribir subíndices. La fórmula es KBr.
- **Yoduro de zinc.** El catión zinc Zn^{2+} y el anión yoduro I^- se combinan para formar yoduro de zinc. La suma de las cargas de un ion Zn^{2+} y un ion I^- es $+2 + (-1) = +1$. Para que la suma de las cargas sea igual a cero se debe multiplicar por 2 la carga -1 del anión y agregar un subíndice "2" al símbolo del yodo. En consecuencia, la fórmula del yoduro de zinc es ZnI_2.
- **Óxido de aluminio.** El catión es Al^{3+} y el anión oxígeno es O^{2-}. El siguiente diagrama ayuda para la determinación de los subíndices del compuesto formado por el catión y el anión:

FIGURA 2.13 *a) Estructura del NaCl sólido. b) En realidad los cationes están en contacto con los aniones. En ambos casos, a) y b), las esferas pequeñas representan iones Na^+, y las esferas grandes, iones Cl^-. c) Cristales de NaCl.*



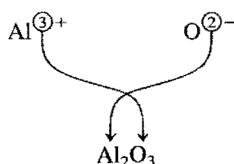
a)



b)



c)



La suma de las cargas es $2(+3) + 3(-2) = 0$. Así, la fórmula del óxido de aluminio es Al_2O_3.

2.7 Nomenclatura de los compuestos

Cuando la química era una ciencia joven y el número de compuestos conocidos era pequeño, era posible memorizar todos los nombres. Muchos nombres se derivaban de su aspecto físico, de sus propiedades, de su origen o de sus aplicaciones, por ejemplo, leche de magnesia, gas hilarante, piedra caliza, sosa cáustica, lejía, sosa para lavar y polvo de hornear.

En la actualidad el número de compuestos conocidos sobrepasa los 13 millones. Por fortuna no es necesario memorizar sus nombres. A través de los años, los químicos han diseñado un sistema claro para nombrar las sustancias químicas. Las reglas propuestas son aceptadas mundialmente, lo que facilita la comunicación entre los químicos y proporciona una forma útil para trabajar con la abrumadora variedad de sustancias. El aprendizaje de estas reglas en el momento actual proporciona un beneficio casi inmediato a medida que se avanza en el estudio de la química.

Para iniciar el estudio de la *nomenclatura* química, el nombre de los compuestos químicos, es necesario, primero, distinguir entre compuestos inorgánicos y orgánicos. Los *compuestos orgánicos* contienen carbono, comúnmente combinado con elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. El resto de los compuestos se clasifican como *compuestos inorgánicos*. Por conveniencia, algunos compuestos que contienen carbono, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), disulfuro de carbono (CS_2), compuestos que contienen el grupo cianuro (CN^-), así como los grupos carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) se consideran compuestos inorgánicos. A pesar de que la nomenclatura de los compuestos orgánicos no se estudiará sino hasta el capítulo 24, a lo largo de todo este libro se utilizarán algunos compuestos orgánicos para ejemplificar principios químicos.

Para organizar y simplificar el estudio de la nomenclatura, los compuestos inorgánicos se dividirán en cuatro categorías: compuestos iónicos, compuestos moleculares, ácidos y bases e hidratos.

Compuestos iónicos

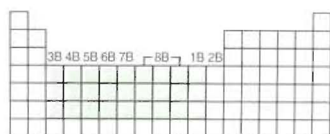
En la sección 2.5 se aprendió que los compuestos iónicos están formados por cationes (iones positivos) y aniones (iones negativos). Con excepción del ion amonio, NH_4^+, todos los cationes de interés se derivan de átomos metálicos. Los nombres de los cationes metálicos provienen del nombre de los elementos. Por ejemplo:

Elemento		Nombre del catión	
Na	sodio	Na^+	ion sodio (o catión sodio)
K	potasio	K^+	ion potasio (o catión potasio)
Mg	magnesio	Mg^{2+}	ion magnesio (o catión magnesio)
Al	aluminio	Al^{3+}	ion aluminio (o catión aluminio)

1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8A

Los metales más reactivos (en verde) y los no metales más reactivos (en azul) se combinan para formar compuestos iónicos.

Muchos compuestos iónicos son ***compuestos binarios***, o *compuestos formados solamente por dos elementos*. Para los compuestos binarios, primero se nombra el anión no metálico seguido por el catión metálico. De esta manera, el NaCl es cloruro de sodio. El anión se nombra tomando la primera parte del nombre del elemento (cloro) agregando el sufijo "uro". También son compuestos binarios bromuro de potasio (KBr), yoduro de zinc (ZnI_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). En la tabla 2.2 se muestra la nomenclatura con el sufijo "uro" de algunos aniones monoatómicos comunes, según su posición en la tabla periódica.



Los metales de transición son los elementos de los grupos 1B y del 3B al 8B (véase la figura 2.10).

El sufijo "uro" también se utiliza para algunos grupos de aniones que contienen elementos diferentes, como el cianuro (CN^-). Así, el compuesto KCN se llama cianuro de potasio. Ésta, así como algunas otras sustancias iónicas, se denominan ***compuestos ternarios***, lo que significa que son *compuestos formados por tres elementos*. En la tabla 2.3 se presentan en orden alfabético los nombres de algunos cationes y aniones comunes.

Algunos metales, en particular los *metales de transición*, pueden formar más de un tipo de catión. Considere el hierro como ejemplo. El hierro puede formar dos cationes Fe^{2+} y Fe^{3+}. El sistema antiguo de nomenclatura, que todavía tiene un cierto uso, asigna el sufijo "oso" al catión con menor carga positiva, y el sufijo "ico" al catión con mayor carga positiva:

Fe^{2+}	ion ferroso
Fe^{3+}	ion férrico

Los nombres de los compuestos que forman estos iones hierro con el cloro serían

$FeCl_2$	cloruro ferroso
$FeCl_3$	cloruro férrico



$FeCl_2$ (a la izquierda) y $FeCl_3$ (a la derecha).

Este método para nombrar los iones presenta algunas limitaciones. La primera es que los sufijos "oso" e "ico" no proporcionan información con respecto a la carga real de los dos cationes involucrados. Así, el ion férrico es Fe^{3+}, pero el catión de cobre llamado cúprico tiene la fórmula Cu^{2+}. Además, las terminaciones "oso" e "ico" proporcionan el nombre sólo para dos cationes. Algunos elementos metálicos pueden adoptar tres o más diferentes cargas positivas en los compuestos. En consecuencia, cada vez es más común designar los diferentes cationes mediante el empleo de números romanos. Este método recibe el nombre de sistema de Stock.[12] De acuerdo con este sistema, el número romano I indica una carga positiva, II significa dos cargas positivas, y así sucesivamente. Por ejemplo, los átomos de manganeso (Mn) pueden adoptar diferentes cargas positivas:

Mn^{2+}: MnO	óxido de manganeso(II)
Mn^{3+}: Mn_2O_3	óxido de manganeso(III)
Mn^{4+}: MnO_2	óxido de manganeso(IV)

Los nombres de estos compuestos se leen "óxido de manganeso dos", "óxido de manganeso tres" y "óxido de manganeso cuatro". Al emplear el sistema de Stock, el ion ferroso y el ion férrico se designan como hierro(II) y hierro(III), respectivamente; el cloruro ferroso se llamará cloruro de hierro(II), mientras que el cloruro férrico será cloruro de hierro(III). De acuerdo con la práctica moderna, en este libro se utilizará el sistema de Stock para nombrar los compuestos.

Los ejemplos siguientes ilustran cómo nombrar los compuestos iónicos y escribir sus fórmulas, basándose en la información de la figura 2.11 así como en las tablas 2.2 y 2.3.

[12] Alfred E. Stock (1876-1946). Químico alemán. Stock dedicó la mayor parte de su investigación a la síntesis y caracterización de compuestos de boro, berilio y silicio. Fue el primer científico que estudió el peligro de la intoxicación con mercurio.

Tabla 2.2 Nomenclatura "-uro" de algunos aniones monoatómicos comunes, de acuerdo con su posición en la tabla periódica

Grupo 4A	Grupo 5A	Grupo 6A	Grupo 7A
C Carburo (C^{4-})*	N Nitruro (N^{3-})	O Óxido (O^{2-})	F Fluoruro (F^-)
Si Siliciuro (Si^{4-})	P Fosfuro (P^{3-})	S Sulfuro (S^{2-})	Cl Cloruro (Cl^-)
		Se Selenuro (Se^{2-})	Br Bromuro (Br^-)
		Te Telururo (Te^{2-})	I Yoduro (I^-)

* *La palabra "carburo" también se utiliza para el anión C_2^{2-}.*

Tabla 2.3 Nombres y fórmulas de algunos cationes y aniones inorgánicos comunes

Catión	Anión
Aluminio (Al^{3+})	Bromuro (Br^-)
Amonio (NH_4^+)	Carbonato (CO_3^{2-})
Bario (Ba^{2+})	Cianuro (CN^-)
Cadmio (Cd^{2+})	Clorato (ClO_3^-)
Calcio (Ca^{2+})	Cloruro (Cl^-)
Cesio (Cs^+)	Cromato (CrO_4^{2-})
Cobalto(II) o cobaltoso (Co^{2+})	Dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)
Cobre(I) o cuproso (Cu^+)	Fluoruro (F^-)
Cobre(II) o cúprico (Cu^{2+})	Fosfato (PO_4^{3-})
Cromo(III) o crómico (Cr^{3+})	Hidrógenocarbonato o bicarbonato (HCO_3^-)
Dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$)	Hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})
Estaño(II) o estannoso (Sn^{2+})	Hidrógeno sulfato o bisulfato (HSO_4^-)
Estroncio (Sr^{2+}	Hidróxido (OH^-)
Hidrógeno (H^+)	Hidruro (H^-)
Hierro(II) o ferroso (Fe^{2+})	Nitrato (NO_3^-)
Hierro(III) o férrico (Fe^{3+})	Nitrito (NO_2^-)
Litio (Li^+)	Nitruro (N^{3-})
Magnesio (Mg^{2+})	Óxido (O^{2-})
Manganeso(II) o manganoso (Mn^{2+})	Permanganato (MnO_4^-)
Mercurio(I) o mercuroso (Hg_2^{2+})*	Peróxido (O_2^{2-})
Mercurio(II) o mercúrico (Hg^{2+})	Sulfato (SO_4^{2-})
Plata (Ag^+)	Sulfito (SO_3^{2-})
Plomo(II) o plumboso (Pb^{2+})	Sulfuro (S^{2-})
Potasio (K^+)	Tiocianato (SCN^-)
Sodio (Na^+)	Yoduro (I^-)
Zinc (Zn^{2+})	

* *El mercurio(I) existe como un par, como se muestra.*

Ejemplo 2.4 Nombre los siguientes compuestos iónicos: *a*) $Cu(NO_3)_2$, *b*) KH_2PO_4 y *c*) NH_4ClO_3.

Razonamiento y solución La referencia es la tabla 2.3. Es necesario identificar el catión y el anión, así como sus cargas, en cada compuesto iónico.

a) Debido a que el ion nitrato (NO_3^-) tiene una carga negativa, el ion cobre debe tener dos cargas positivas. En consecuencia, el compuesto es nitrato de cobre(II).

b) El catión es K^+ y el anión es $H_2PO_4^-$ (dihidrógeno fosfato). Debido a que el potasio solamente forma un tipo de ion (K^+), no es necesario escribir potasio(I) en el nombre. El compuesto es dihidrógeno fosfato de potasio.

c) El catión es NH_4^+ (ion amonio) y el anión es ClO_3^-. El compuesto es clorato de amonio.

Problemas similares: 2.53 *a*), *b*), *e*).

Ejercicio Nombre los siguientes compuestos: *a*) PbO y *b*) Li_2SO_3.

Ejemplo 2.5 Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: *a*) nitrito de mercurio(I), *b*) sulfuro de cesio y *c*) fosfato de calcio.

Razonamiento y solución Los números romanos proporcionan información acerca de la carga de los cationes.

a) El ion mercurio(I) es diatómico, se representa Hg_2^{2+} (véase la tabla 2.3), y el ion nitrito es NO_2^-. En consecuencia, la fórmula es $Hg_2(NO_2)_2$.

b) Cada ion sulfuro tiene dos cargas negativas y cada ion cesio tiene una carga positiva (el cesio está en el grupo 1A, como el sodio). En consecuencia, la fórmula es Cs_2S.

c) Cada ion calcio (Ca^{2+}) tiene dos cargas positivas, y cada ion fosfato (PO_4^{3-}) tiene tres cargas negativas. Para que la suma de las cargas sea igual a cero, se debe ajustar el número de cationes y aniones:

$$3(+2) + 2(-3) = 0$$

Así, la fórmula es $Ca_3(PO_4)_2$.

Problemas similares: 2.55 *a*), *b*), *h*).

Ejercicio Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: a) sulfato de rubidio, *b*) hidruro de bario.

Compuestos moleculares

A diferencia de los compuestos iónicos, los compuestos moleculares están formados por unidades moleculares discretas. Por lo general están formados por elementos no metálicos (véase la figura 2.10). Muchos compuestos moleculares son compuestos binarios. La nomenclatura de los compuestos moleculares binarios se hace de manera similar a la de los compuestos iónicos binarios. Se nombra primero el segundo elemento de la fórmula, adicionando el sufijo uro a la raíz del nombre del elemento y después se nombra el primer elemento. Algunos ejemplos son:

HCl cloruro de hidrógeno
HBr bromuro de hidrógeno
SiC carburo de silicio

Es muy común que un par de elementos formen diferentes compuestos. En estos casos se evita la confusión al nombrar los compuestos utilizando prefijos griegos que denotan el número de átomos de cada uno de los elementos presentes (véase la tabla 2.4). Analice los siguientes ejemplos:

Tabla 2.4 Prefijos griegos utilizados para la nomenclatura de compuestos moleculares

Prefijo	Significado
Mono-	1
Di-	2
Tri-	3
Tetra-	4
Penta-	5
Hexa-	6
Hepta-	7
Octa-	8
Nona-	9
Deca-	10

CO	monóxido de carbono
CO_2	dióxido de carbono
SO_2	dióxido de azufre
SO_3	trióxido de azufre
NO_2	dióxido de nitrógeno
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno

La siguiente guía es útil para nombrar los compuestos con prefijos:

- El prefijo "mono" puede omitirse para el primer elemento. Por ejemplo, PCl_3 se nombra tricloruro de fósforo y no tricloruro de monofósforo. Así, la ausencia de un prefijo para el primero de los elementos generalmente significa que sólo hay un átomo de ese elemento en la molécula.
- Para el caso de los óxidos, en algunas ocasiones se omite la terminación "a" del prefijo. Por ejemplo, N_2O_4 se denomina tetróxido de dinitrógeno y no tetraóxido de dinitrógeno.

La excepción para el uso de prefijos griegos es el caso de compuestos moleculares que contienen hidrógeno. Tradicionalmente, muchos de estos compuestos se llaman por sus nombres comunes no sistemáticos, o bien mediante nombres que no indican el número de átomos de H presentes:

B_2H_6	diborano
CH_4	metano
SiH_4	silano
NH_3	amoniaco
PH_3	fosfina
H_2O	agua
H_2S	sulfuro de hidrógeno

Observe que es irregular el orden en que se escriben los elementos en las fórmulas para los compuestos que contienen hidrógeno. En el agua y el sulfuro de hidrógeno, se escribe primero el H, mientras que en los otros compuestos aparece al final.

Generalmente es muy sencillo escribir las fórmulas de los compuestos moleculares. Así, el nombre trifluoruro de arsénico indica que hay un átomo de As y tres átomos de F en cada molécula y que la fórmula molecular es AsF_3. Observe que el orden de aparición de los elementos en la fórmula es inverso al nombre.

Ejemplo 2.6 Nombre los siguientes compuestos moleculares: *a)* $SiCl_4$ y *b)* P_4O_{10}.

Razonamiento y solución Para los prefijos se hace referencia a la tabla 2.4.

a) Debido a que hay cuatro átomos de cloro presentes, el compuesto es tetracloruro de silicio.

b) Hay cuatro átomos de fósforo y diez átomos de oxígeno presentes, de forma que el compuesto es decóxido de tetrafósforo. Observe que se omite la "a" del prefijo "deca".

Problemas similares: 2.53 *c*), *h*), *j*).

Ejercicio Nombre los siguientes compuestos moleculares: *a)* NF_3 y *b)* Cl_2O_7.

Ejemplo 2.7 Escriba las fórmulas químicas para los siguientes compuestos moleculares: *a)* disulfuro de carbono y *b)* hexabromuro de disilicio.

Razonamiento y solución Para los prefijos, se hace referencia a la tabla 2.4.

a) Dado que hay un átomo de carbono y dos átomos de azufre presentes, la fórmula es CS_2.

b) Hay dos átomos de silicio y seis átomos de bromo presentes, por lo que la fórmula es Si_2Br_6.

Problemas similares: 2.55 g), j).

Ejercicio Escriba las fórmulas químicas para los siguientes compuestos moleculares: a) tetrafluoruro de azufre, b) pentóxido de dinitrógeno.

Ácidos y bases

Nomenclatura de ácidos

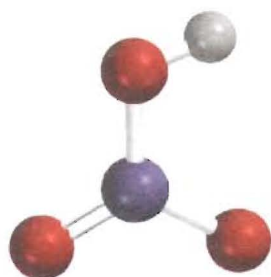
H^+ es equivalente a un protón y en ocasiones se le nombra de esta forma.

Un ***ácido*** se describe como *una sustancia que libera iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelve en agua*. Las fórmulas de los ácidos contienen uno o más átomos de hidrógeno, así como un anión. Los aniones cuyo nombre termina en "uro" forman ácidos cuyo nombre termina en "hídrico", como se muestra en la tabla 2.5. En algunos casos se pueden asignar dos nombres diferentes a la misma fórmula química.

HCl cloruro de hidrógeno
HCl ácido clorhídrico

El nombre asignado al compuesto depende de su estado físico. En estado gaseoso o en estado líquido puro, HCl es un compuesto molecular que recibe el nombre de cloruro de hidrógeno. Cuando se encuentra disuelto en agua, sus moléculas se separan en iones H^+ y Cl^-; en esta forma, la sustancia se llama ácido clorhídrico.

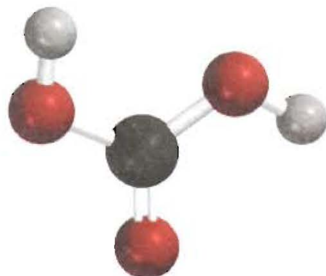
Los ***oxiácidos*** son ácidos que *contienen hidrógeno, oxígeno y otro elemento (el elemento central)*. Las fórmulas de los oxiácidos generalmente se escriben con el H en primer lugar, seguido por el elemento central y al final el O, como se ilustra en los siguientes ejemplos:



HNO_3

HNO_3 ácido nítrico
H_2CO_3 ácido carbónico
H_2SO_4 ácido sulfúrico
$HClO_3$ ácido clórico

Con frecuencia dos o más oxiácidos tienen el mismo átomo central pero diferente número de átomos de O. Empezando con los oxiácidos cuyos nombres terminan en "ico", se utilizan las siguientes reglas para nombrar estos compuestos:



H_2CO_3

Tabla 2.5 Algunos ácidos sencillos

Anión	Ácido correspondiente
F^- (fluoruro)	HF (ácido fluorhídrico)
Cl^- (cloruro)	HCl (ácido clorhídrico)
Br^- (bromuro)	HBr (ácido bromhídrico)
I (yoduro)	HI (ácido yodhídrico)
CN^- (cianuro)	HCN (ácido cianhídrico)
S^{2-} (sulfuro)	H_2S (ácido sulfhídrico)

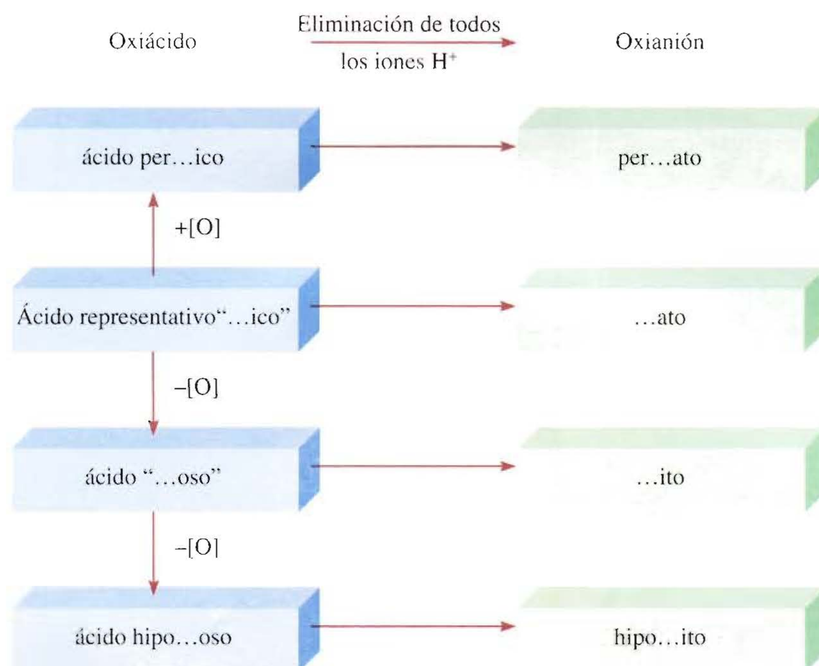


FIGURA 2.14 *Nomenclatura de oxiácidos y oxianiones.*

- Al agregar un átomo de O al ácido "ico", el ácido se llamará ácido "per...ico". Así, la adición de un átomo de O a $HClO_3$ cambia de ácido clórico a ácido perclórico $HClO_4$.
- Al quitar un átomo de O al ácido "ico", el ácido se llama ácido "oso". Así, el ácido nítrico HNO_3 se transforma en ácido nitroso HNO_2.
- Al quitar dos átomos de O del ácido "ico", el ácido se llama ácido "hipo...oso". Así, cuando $HBrO_3$ se convierte en HBrO, el ácido se llama ácido hipobromoso.

Las reglas para nombrar los ***oxianiones***, que son los aniones de los oxiácidos, son las siguientes:

- Cuando se quitan todos los iones H del ácido "ico", el nombre del anión termina en "ato". Por ejemplo, el anión CO_3^{2-}, derivado de H_2CO_3, se llama carbonato.
- Cuando se quitan todos los iones H del ácido "oso", el nombre del anión termina en "ito". Así, el anión ClO_2^-, derivado de $HClO_2$ se llama clorito.
- Los nombres de los aniones a los cuales se han quitado uno o más iones hidrógeno, pero no todos, deben indicar el número de iones H presentes. Por ejemplo, considere los aniones derivados del ácido fosfórico:

H_3PO_4	ácido fosfórico
$H_2PO_4^-$	dihidrógeno fosfato
HPO_4^{2-}	hidrógeno fosfato
PO_4^{3-}	fosfato

Nótese que por lo general se omite el prefijo "mono" cuando solamente hay un H en el anión. La figura 2.14 resume la nomenclatura de los oxiácidos y de los oxianiones, y en la tabla 2.6 se presentan los nombres de los oxiácidos y los oxianiones que contienen cloro.

El siguiente ejemplo muestra la nomenclatura de un oxiácido y un oxianión.

Tabla 2.6 Nombres de los oxiácidos y de los oxianiones que contienen cloro

Ácido	Anión
$HClO_4$ (ácido perclórico)	ClO_4^- (perclorato)
$HClO_3$ (ácido clórico)	ClO_3^- (clorato)
$HClO_2$ (ácido cloroso)	ClO_2^- (clorito)
$HClO$ (ácido hipocloroso)	ClO^- (hipoclorito)

Ejemplo 2.8 Nombre el siguiente oxiácido y oxianión: *a)* H_3PO_3, *b)* IO_4^-.

Razonamiento y solución Se hace referencia a la figura 2.14 y a la tabla 2.6.

a) Se empieza con el ácido de referencia, el ácido fosfórico (H_3PO_4). Como el H_3PO_3 tiene un átomo de O menos, se llama ácido fosforoso.

b) El ácido del que se deriva es HIO_4. Debido a que el ácido tiene un átomo de O más que el ácido de referencia, ácido yódico (HIO_3), se llama ácido peryódico. En consecuencia, el anión derivado del HIO_4 se llama peryodato.

Problemas similares: 2.53 *h*), 2.54 *c*).

Ejercicio Nombre el siguiente oxiácido y el oxianión: *a)* HBrO, *b)* HSO_4^-.

Nomenclatura de bases

Una ***base*** se describe como *una sustancia que libera iones hidróxido (OH^-) cuando está disuelta en agua.* Algunos ejemplos son

NaOH	hidróxido de sodio
KOH	hidróxido de potasio
$Ba(OH)_2$	hidróxido de bario

El amoniaco (NH_3) es un compuesto molecular en estado gaseoso o en estado de líquido puro; también se clasifica como base. A primera vista podría parecer una excepción a la definición de una base. Pero debe hacerse notar que lo que se requiere para que una sustancia se clasifique como base es que *libere* iones hidróxido cuando está disuelta en agua, y no es necesario que contenga iones hidróxido en su estructura. De hecho, cuando el amoniaco se disuelve en agua, el NH_3 reacciona parcialmente con ella para formar iones NH_4^+ y OH^-. Por esta razón se clasifica como base.

Hidratos

Los ***hidratos*** son *compuestos que tienen un número específico de moléculas de agua unidas a ellos.* Por ejemplo, en su estado normal, cada unidad de sulfato de cobre(II) tiene cinco moléculas de agua asociadas con él. El nombre sistemático para este compuesto es sulfato de cobre(II) pentahidratado, y su fórmula se escribe como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Las moléculas de agua se pueden eliminar por calentamiento. Cuando esto ocurre, el compuesto resultante es $CuSO_4$, que suele llamarse sulfato de cobre(II) *anhidro*; la palabra "anhidro" significa que el compuesto ya no tiene moléculas de agua unidas a él (figura 2.15). Algunos otros hidratos son



FIGURA 2.15 *El $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (a la izquierda) es de color azul; el $CuSO_4$ (a la derecha) es de color blanco.*

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	cloruro de bario dihidratado
$LiCl \cdot H_2O$	cloruro de litio monohidratado
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	sulfato de magnesio heptahidratado
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	nitrato de estroncio tetrahidratado

Compuestos inorgánicos comunes

Algunos compuestos se conocen más por sus nombres comunes que por sus nombres químicos sistemáticos. En la tabla 2.7 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 2.7 Nombres comunes y sistemáticos de algunos compuestos

Fórmula	Nombre común	Nombre sistemático
H_2O	Agua	Óxido de dihidrógeno
NH_3	Amoniaco	Nitruro de trihidrógeno
CO_2	Hielo seco	Dióxido de carbono sólido
NaCl	Sal de mesa	Cloruro de sodio
N_2O	Gas hilarante	Óxido de dinitrógeno (óxido nitroso)
$CaCO_3$	Mármol, greda, piedra caliza	Carbonato de calcio
CaO	Cal viva	Óxido de calcio
$Ca(OH)_2$	Cal apagada	Hidróxido de calcio
$NaHCO_3$	Polvo para hornear	Hidrógeno carbonato de sodio
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Sosa para lavar	Carbonato de sodio decahidratado
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sal de Epsom	Sulfato de magnesio heptahidratado
$Mg(OH)_2$	Leche de magnesia	Hidróxido de magnesio
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Yeso	Sulfato de calcio dihidratado

Resumen de hechos y conceptos

1. La química moderna empezó con la teoría atómica de Dalton, que establece que toda la materia está compuesta por partículas pequeñas e indivisibles llamadas átomos; que todos los átomos del mismo elemento son idénticos; que los compuestos contienen átomos de diferentes elementos combinados en relación de números enteros, y que los átomos no se crean ni se destruyen durante las reacciones químicas (ley de la conservación de la masa).
2. Los átomos de los elementos que constituyen un compuesto en particular siempre se combinan en la misma proporción en masa (ley de las proporciones definidas). Cuando dos elementos se combinan para formar más de un compuesto, la masa del elemento que se combina con una cantidad fija de masa del otro elemento siempre es una relación de números enteros pequeños (ley de las proporciones múltiples).

3. Un átomo está constituido por un núcleo central muy denso, que contiene protones y neutrones, y por electrones que se mueven alrededor del núcleo a una distancia relativamente grande.
4. Los protones están cargados positivamente, los neutrones no tienen carga y los electrones están cargados negativamente. Los protones y neutrones tienen aproximadamente la misma masa, que es alrededor de 1 840 veces mayor que la masa de un electrón.
5. El número atómico de un elemento es el número de protones presentes en el núcleo de un átomo de ese elemento; determina su identidad. El número de masa es la suma del número de protones y de neutrones presentes en el núcleo.
6. Los isótopos son átomos de un mismo elemento, con el mismo número de protones pero diferente número de neutrones.
7. En las fórmulas químicas se combinan los símbolos de los elementos que las forman, utilizando como subíndices números enteros para indicar el tipo y número de átomos contenidos en la unidad más pequeña de un compuesto.
8. La fórmula molecular indica el número y tipo específico de átomos combinados en cada molécula de un compuesto. La fórmula empírica muestra la relación más sencilla de los átomos que forman una molécula.
9. Los compuestos químicos pueden ser compuestos moleculares (en los que la unidad más pequeña son moléculas individuales discretas) o bien compuestos iónicos (en los cuales los iones positivos y negativos están unidos por atracción mutua). Los compuestos iónicos están formados por cationes y aniones, que se forman cuando los átomos pierden o ganan electrones, respectivamente.
10. Los nombres de muchos compuestos inorgánicos se deducen a partir de algunas reglas sencillas. Las fórmulas se pueden escribir a partir de los nombres de los compuestos.

Palabras clave

Preguntas y problemas

Estructura del átomo

Preguntas de repaso

2.1 Defina los siguientes términos: *a*) partícula α, *b*) partícula β, *c*) rayo γ, *d*) rayos X.

2.2 Nombre los tipos de radiación que se conocen, que emiten los elementos radiactivos.

2.3 Compare las propiedades de las siguientes partículas: partículas α, rayos catódicos, protones, neutrones y electrones.

2.4 ¿Cuál es el significado del término "partícula elemental"?

2.5 Describa la contribución de cada uno de los siguientes científicos al conocimiento actual de la estructura atómica: J. J. Thomson, R. A. Millikan, Ernest Rutherford y James Chadwick.

2.6 Describa el experimento en el que se basó la idea de que el núcleo ocupa una fracción muy pequeña del volumen total del átomo.

Problemas

2.7 El diámetro de un átomo neutro de helio es alrededor de 1×10^2 pm. Suponga que se pudieran alinear los átomos de helio de forma que tuvieran contacto unos con otros. Aproximadamente, ¿cuántos átomos se necesitarían para cubrir una distancia de 1 cm?

2.8 En términos generales, el radio de un átomo es aproximadamente 10 000 veces mayor que su núcleo. Si un átomo pudiera amplificarse de manera que el radio de su núcleo midiera 2.0 cm, casi el tamaño de una canica, ¿cuál sería el radio del átomo en millas? (1 mi = 1 609 m).

Número atómico, número de masa e isótopos

Preguntas de repaso

2.9 Con el isótopo de helio-4 defina número atómico y número de masa. ¿Por qué el conocimiento del número atómico permite deducir el número de electrones presentes en un átomo?

2.10 ¿Por qué todos los átomos de un elemento tienen el mismo número atómico, a pesar de que pueden tener diferente número de masa?

2.11 ¿Cómo se llaman los átomos del mismo elemento pero con diferente número de masa?

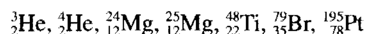
2.12 Explique el significado de cada uno de los términos en el símbolo $^{A}_{Z}X$.

Problemas

2.13 ¿Cuál es el número de masa de un átomo de hierro que tiene 28 neutrones?

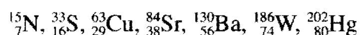
2.14 Calcule el número de neutrones de ^{239}Pu.

2.15 Para cada una de las siguientes especies, determine el número de protones y el número de neutrones en el núcleo:



$$^{3}_{2}He,\ ^{4}_{2}He,\ ^{24}_{12}Mg,\ ^{25}_{12}Mg,\ ^{48}_{22}Ti,\ ^{79}_{35}Br,\ ^{195}_{78}Pt$$

2.16 Indique el número de protones, neutrones y electrones en cada una de las siguientes especies:



$$^{15}_{7}N,\ ^{33}_{16}S,\ ^{63}_{29}Cu,\ ^{84}_{38}Sr,\ ^{130}_{56}Ba,\ ^{186}_{74}W,\ ^{202}_{80}Hg$$

2.17 Escriba el símbolo adecuado para cada uno de los siguientes isótopos: *a*) $Z = 11, A = 23$; *b*) $Z = 28, A = 64$.

2.18 Escriba el símbolo adecuado para cada uno de los siguientes isótopos: *a*) $Z = 74, A = 186$; *b*) $Z = 80, A = 201$.

La tabla periódica

Preguntas de repaso

2.19 ¿Qué es la tabla periódica y cuál es su importancia en el estudio de la química?

2.20 Mencione dos diferencias entre un metal y un no metal.

2.21 Escriba los nombres y símbolos de cuatro elementos de cada una de las siguientes categorías: *a*) no metal, *b*) metal y *c*) metaloide.

2.22 Defina con dos ejemplos los siguientes términos: *a*) metales alcalinos, *b*) metales alcalinotérreos, *c*) halógenos, *d*) gases nobles.

Problemas

2.23 Los elementos cuyos nombres tienen la terminación *io*, generalmente son metales; por ejemplo, el sodio. Identifique un no metal cuyo nombre también termine con *io*.

2.24 Describa los cambios en las propiedades (de metales a no metales o bien de no metales a metales) según se analiza: *a*) un grupo periódico hacia abajo, y *b*) a lo largo de la tabla periódica (horizontalmente).

2.25 Con la ayuda de un manual de propiedades químicas y físicas (pregunte a su profesor por un manual) encuentre: *a*) dos metales menos densos que el agua, *b*) dos metales más densos que el mercurio, *c*) el elemento sólido metálico más denso que se conoce, *d*) el elemento sólido no metálico, conocido, con mayor densidad.

2.26 Agrupe los siguientes elementos por pares, según sus propiedades químicas semejantes: K, F, P, Na, Cl y N.

Moléculas y iones

Preguntas de repaso

2.27 ¿Cuál es la diferencia entre un átomo y una molécula?

2.28 ¿Qué son alótropos? Dé un ejemplo. ¿Cuál es la diferencia entre alótropos e isótopos?

2.29 Describa los dos tipos de modelos moleculares de empleo común.

2.30 Proporcione un ejemplo para: *a*) un catión monoatómico, *b*) un anión monoatómico, *c*) un catión poliatómico, *d*) un anión poliatómico.

Problemas

2.31 Identifique como elementos o compuestos: NH_3, N_2, S_8, NO, CO, CO_2, H_2, SO_2.

2.32 Dé dos ejemplos para cada uno de los siguientes incisos: *a*) una molécula diatómica que contenga átomos del mismo elemento, *b*) una molécula diatómica que contenga átomos de diferentes elementos, *c*) una molécula poliatómica que contenga átomos del mismo elemento, *d*) una molécula poliatómica que contenga átomos de diferentes elementos.

2.33 Indique el número de protones y electrones de cada uno de los siguientes iones comunes: Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, I^-, F^-, S^{2-}, O^{2-} y N^{3-}.

2.34 Indique el número de protones y electrones de cada uno de los siguientes iones comunes: K^+, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Br^-, Mn^{2+}, C^{4-}, Cu^{2+}.

Fórmulas químicas

Preguntas de repaso

2.35 ¿Qué representa una fórmula química? ¿Cuál es la relación de los átomos en las siguientes fórmulas moleculares? *a*) NO, *b*) NCl_3, *c*) N_2O_4, *d*) P_4O_6.

2.36 Defina fórmula molecular y fórmula empírica. ¿Cuáles son las semejanzas y diferencias entre las fórmulas empírica y molecular de un compuesto?

2.37 Proporcione un ejemplo de un caso en el cual dos moléculas tengan diferente fórmula molecular pero igual fórmula empírica.

2.38 ¿Qué significa P_4? ¿Cuál es la diferencia con 4P?

2.39 ¿Qué es un compuesto iónico? ¿Cómo se mantiene la neutralidad eléctrica en un compuesto iónico?

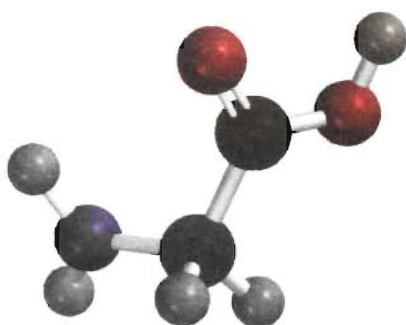
2.40 Explique por qué las fórmulas químicas de los compuestos iónicos por lo general son iguales que sus fórmulas empíricas.

Problemas

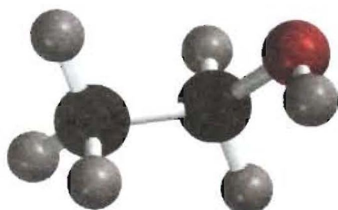
2.41 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos? *a*) C_2N_2, *b*) C_6H_6, *c*) C_9H_{20}, *d*) P_4O_{10}, *e*) B_2H_6

2.42 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos? *a*) Al_2Br_6, *b*) $Na_2S_2O_4$, *c*) N_2O_5, *d*) $K_2Cr_2O_7$

2.43 Indique la fórmula molecular de la glicina, un aminoácido presente en las proteínas. El código de los colores es: negro (carbono), azul (nitrógeno), rojo (oxígeno) y gris (hidrógeno).



2.44 Indique la fórmula molecular del etanol. El código de los colores es: negro (carbono), rojo (oxígeno) y gris (hidrógeno).



2.45 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos? ¿Cuáles serán moleculares? $SiCl_4$, LiF, $BaCl_2$, B_2H_6, KCl, C_2H_4

2.46 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos? ¿Cuáles serán moleculares? CH_4, NaBr, BaF_2, CCl_4, ICl, CsCl, NF_3

Nomenclatura de compuestos inorgánicos

Preguntas de repaso

2.47 ¿Cuál es la diferencia entre compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos?

2.48 ¿Cuáles son las cuatro principales categorías para los compuestos inorgánicos?

2.49 Dé un ejemplo de un compuesto binario y un ejemplo de un compuesto ternario.

2.50 ¿Cuál es el sistema de Stock? ¿Qué ventajas tiene sobre el sistema antiguo para nombrar los cationes?

2.51 Explique por qué la fórmula HCl puede representar dos diferentes sistemas químicos.

2.52 Defina ácidos, bases, oxiácidos, oxianiones e hidratos.

Problemas

2.53 Nombre los siguientes compuestos: *a*) KH_2PO_4, *b*) K_2HPO_4, *c*) HBr (gaseoso), *d*) HBr (acuoso), *e*) Li_2CO_3, *f*) $K_2Cr_2O_7$, *g*) NH_4NO_2, *h*) HIO_3, *i*) PF_5, *j*) P_4O_6, *k*) CdI_2, *l*) $SrSO_4$, *m*) $Al(OH)_3$.

2.54 Nombre los siguientes compuestos: *a*) KClO, *b*) Ag_2CO_3, *c*) HNO_2, *d*) $KMnO_4$, *e*) $CsClO_3$, *f*) KNH_4SO_4, *g*) FeO, *h*) Fe_2O_3, *i*) $TiCl_4$, *j*) NaH, *k*) Li_3N, *l*) Na_2O, *m*) Na_2O_2.

2.55 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: *a*) nitrito de rubidio, *b*) sulfuro de potasio, *c*) hidrógeno sulfuro de sodio, *d*) fosfato de magnesio, *e*) hidrógeno fosfato de calcio, *f*) dihidrógeno fosfato de potasio, *g*) heptafluoruro de yodo, *h*) sulfato de amonio, *i*) perclorato de plata, *j*) tricloruro de boro.

2.56 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: *a*) cianuro de cobre(I), *b*) clorito de estroncio, *c*) ácido perbrómico, *d*) ácido yodhídrico, *e*) fosfato de disodio y amonio, *f*) carbonato de plomo(II), *g*) fluoruro de estaño(II), *h*) decasulfuro de tetrafósforo, *i*) óxido de mercurio(II), *j*) yoduro de mercurio(I), *k*) hexafluoruro de selenio.

Problemas adicionales

2.57 Se encontró que una muestra de un compuesto de uranio pierde masa en forma gradual. Explique qué le está sucediendo a dicha muestra.

2.58 ¿En cuál de los siguientes pares son más parecidas las dos especies en cuanto a propiedades químicas? Explique. *a*) ${}^1_1H$ y ${}^1_1H^+$, *b*) ${}^{14}_7N$ y ${}^{14}_7N^{3-}$, *c*) ${}^{12}_6C$ y ${}^{13}_6C$

2.59 Un isótopo de un elemento metálico tiene un número de masa de 65 y tiene 35 neutrones en su núcleo. El catión derivado de dicho isótopo tiene 28 electrones. Escriba el símbolo de este catión.

2.60 Un isótopo de un elemento no metálico tiene un número de masa de 127 y tiene 74 neutrones en su núcleo. El anión derivado de dicho isótopo tiene 54 electrones. Escriba el símbolo de este anión.

2.61 En la siguiente tabla se indica el número de electrones, protones y neutrones de los átomos o iones de algunos elementos. Conteste lo siguiente: *a*) ¿Cuáles de las especies son neutras? *b*) ¿Cuáles están cargadas negativamente? *c*) ¿Cuáles tienen carga positiva? *d*) ¿Cuáles son los símbolos convencionales de todas las especies?

Átomo o ion del elemento	A	B	C	D	E	F	G
Número de electrones	5	10	18	28	36	5	9
Número de protones	5	7	19	30	35	5	9
Número de neutrones	5	7	20	36	46	6	10

2.62 ¿Qué resulta erróneo o ambiguo en el enunciado "cuatro moléculas de NaCl"?

2.63 Se conocen los siguientes sulfuros de fósforo: P_4S_3, P_4S_7 y P_4S_{10}. ¿Estos compuestos obedecen la ley de las proporciones múltiples?

2.64 ¿Cuáles de las siguientes especies son elementos, cuáles son moléculas pero no compuestos, cuáles son compuestos

pero no moléculas, y cuáles son compuestos y moléculas? *a*) SO_2, *b*) S_8, *c*) Cs, *d*) N_2O_5, *e*) O, *f*) O_2, *g*) O_3, *h*) CH_4, *i*) KBr, *j*) S, *k*) P_4, *l*) LiF

2.65 ¿Por qué el cloruro de magnesio ($MgCl_2$) no se llama cloruro de magnesio(II)?

2.66 Algunos compuestos se conocen más por sus nombres comunes que por sus nombres químicos sistemáticos. Dé las fórmulas químicas de las siguientes sustancias: *a*) hielo seco, *b*) sal de mesa, *c*) gas hilarante, *d*) mármol (greda, piedra caliza), *e*) cal viva, *f*) cal apagada, *g*) polvo de hornear, *h*) sosa para lavar, *i*) yeso, *j*) leche de magnesia.

2.67 Complete los espacios en blanco de la siguiente tabla:

Símbolo		$^{54}_{26}Fe^{2+}$			
Protones	5			79	86
Neutrones	6		16	117	136
Electrones	5		18	79	
Carga neta			−3		0

2.68 *a*) ¿Cuáles elementos forman más fácilmente compuestos iónicos? *b*) ¿Cuáles elementos metálicos es más probable que formen cationes con diferentes cargas?

2.69 Escriba la fórmula del ion más común que se deriva de cada una de las siguientes especies: *a*) Li, *b*) S, *c*) I, *d*) N, *e*) Al, *f*) Cs, *g*) Mg

2.70 ¿Cuál de los siguientes símbolos proporciona mayor información del átomo: ^{23}Na u $_{11}Na$? Explique.

2.71 Escriba las fórmulas químicas y los nombres de los ácidos que forman los elementos del grupo 7A. Haga lo mismo para los elementos de los grupos 3A, 4A, 5A y 6A.

2.72 De los 115 elementos que se conocen sólo dos son líquidos a temperatura ambiente (25°C). ¿Cuáles son? (*Sugerencia*: Uno de ellos es un metal muy conocido y el otro es un elemento del grupo 7A.)

2.73 Considere los gases nobles (los elementos del grupo 8A): ^4_2He, $^{20}_{10}Ne$, $^{40}_{18}Ar$, $^{84}_{36}Kr$ y $^{132}_{54}Xe$. *a*) determine el número de protones y neutrones en el núcleo de cada átomo, y *b*) determine la relación entre neutrones y protones en el núcleo de cada átomo. Describa si se observa alguna tendencia general con relación a los cambios en esta relación según aumenta el número atómico.

2.74 Elabore una lista de los elementos que existen como gases a temperatura ambiente. (*Sugerencia*: Estos elementos se localizan en los grupos 5A, 6A, 7A y 8A.)

2.75 Los metales del grupo 1B: Cu, Ag y Au, reciben el nombre de metales de acuñar. ¿Cuáles de sus propiedades químicas explican su elección para la acuñación de monedas y para la fabricación de joyas?

2.76 Los elementos del grupo 8A de la tabla periódica reciben el nombre de gases nobles. Sugiera un significado para la palabra "noble", al referirse a estos gases.

2.77 La fórmula del óxido de calcio es CaO. ¿Cuáles son las fórmulas del óxido de magnesio y del óxido de estroncio?

2.78 Un mineral común del bario es la barita, o sulfato de bario ($BaSO_4$). Debido a que los elementos de un mismo grupo presentan propiedades químicas semejantes se esperaría encontrar algo de sulfato de radio ($RaSO_4$) mezclado con la barita, ya que el radio es el último elemento del grupo 2A. Sin embargo, la única fuente de compuestos de radio en la naturaleza se encuentra en los minerales de uranio. ¿Por qué?

2.79 Elabore una lista con cinco elementos para cada uno de los siguientes casos: *a*) sus nombres se derivan de nombres de lugares, *b*) sus nombres se derivan de nombres de personas, *c*) sus nombres se derivan de los colores. (*Sugerencia*: Véase el apéndice 1.)

2.80 Diga cuál es el único país que debe su nombre a un elemento. (*Sugerencia*: Es un país de América del Sur.)

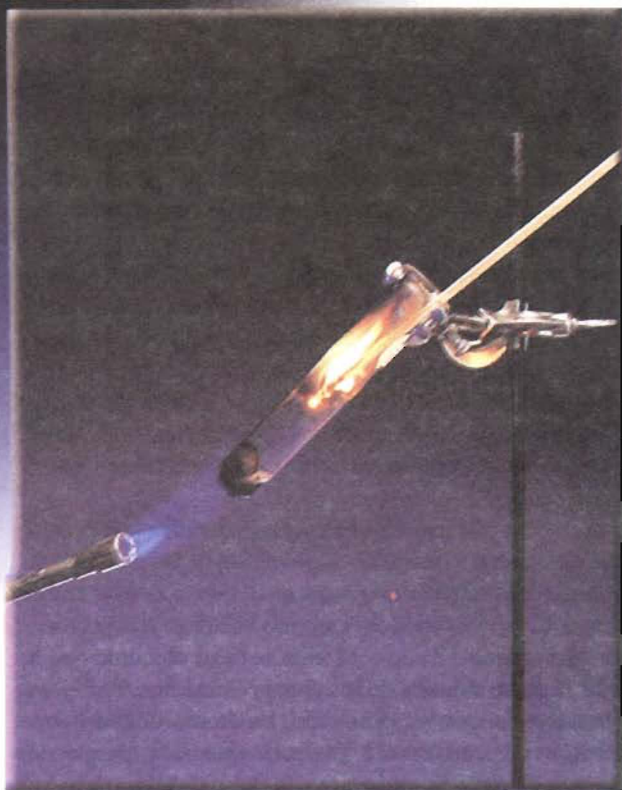
2.81 El flúor reacciona con hidrógeno (H) y con deuterio (D) para formar fluoruro de hidrógeno (HF) y fluoruro de deuterio (DF), en donde el deuterio (^2_1H) es un isótopo del hidrógeno. ¿Una determinada cantidad de flúor reaccionaría con diferentes masas de los dos isótopos del hidrógeno? ¿Esto representa una violación a la ley de las proporciones definidas? Explique.

2.82 Prediga la fórmula y el nombre del compuesto binario que se forma entre los siguientes elementos: *a*) Na e H, *b*) B y O, *c*) Na y S, *d*) Al y F, *e*) F y O, *f*) Sr y Cl.

2.83 Identifique cada uno de los siguientes elementos: *a*) un halógeno cuyo anión contiene 36 electrones, *b*) un gas noble radiactivo que contiene 86 protones, *c*) un elemento del grupo 6A cuyo anión contiene 36 electrones, *d*) un catión de un metal alcalino que contiene 36 electrones, *e*) un catión del grupo 4A que contiene 80 electrones.

Respuestas a los ejercicios

2.1 29 protones, 34 neutrones y 29 electrones. **2.2** $CHCl_3$. **2.3** $C_4H_5N_2O$. **2.4** *a*) Óxido de plomo(II), *b*) sulfito de litio. **2.5** *a*) Rb_2SO_4, *b*) BaH_2. **2.6** *a*) Trifluoruro de nitrógeno, *b*) heptóxido de dicloro. **2.7** *a*) SF_4, *b*) N_2O_5. **2.8** *a*) Ácido hipobromoso, *b*) ion hidrógeno sulfato.



El calentamiento del clorato de potasio ($KClO_3$) produce oxígeno, que mantiene la combustión de una astilla de madera.

CAPÍTULO 3

Relaciones de masa en las reacciones químicas

Introducción

En este capítulo se estudiará la masa de los átomos y de las moléculas y lo que les ocurre cuando se realizan cambios químicos. El análisis se hará a partir de la ley de la conservación de la masa.

3.1 Masa atómica

En este capítulo se utilizará lo aprendido acerca de la estructura y las fórmulas químicas para estudiar las relaciones de masa de los átomos y las moléculas. Estas relaciones ayudarán a su vez a explicar la composición de los compuestos y la manera como se efectúan los cambios de composición.

En la sección 3.4 se describe un método para determinar la masa atómica.

La masa de un átomo depende del número que contiene de electrones, protones y neutrones. El conocimiento de la masa de un átomo es importante para el trabajo en el laboratorio. Sin embargo, los átomos son partículas extremadamente pequeñas ¡incluso la partícula más pequeña de polvo que puede apreciarse a simple vista contiene 1×10^{16} átomos! Obviamente no es posible pesar un solo átomo, pero existen métodos experimentales para determinar su masa *en relación con* la de otro. El primer paso consiste en asignar un valor a la masa de un átomo de un elemento determinado para utilizarlo como referencia.

Una unidad de masa atómica también se denomina dalton.

Por acuerdo internacional, la **masa atómica** (algunas veces conocida como *peso atómico*) es la *masa de un átomo, en unidades de masa atómica (uma).* Una ***unidad de masa atómica*** se define como *una masa exactamente igual a un doceavo de la masa de un átomo de carbono-12.* El carbono-12 es el isótopo del carbono que tiene seis protones y seis neutrones. Al fijar la masa del carbono-12 como 12 uma se tiene el átomo que se utiliza como referencia para medir la masa atómica de los demás elementos. Por ejemplo, ciertos experimentos han demostrado que, en promedio, un átomo de hidrógeno tiene sólo 8.400% de la masa del átomo de carbono-12. De modo que, si la masa de un átomo de carbono-12 es exactamente 12 uma, la masa atómica del hidrógeno debe ser 0.084×12.00 uma, es decir, 1.008 uma. Con cálculos semejantes se demuestra que la masa atómica del oxígeno es 16.00 uma y que la del hierro es 55.85 uma. A pesar de que no se conoce la masa promedio de un átomo de hierro, se sabe que es alrededor de 56 veces mayor que la masa de un átomo de hidrógeno.

Masa atómica promedio

Cuando se busca la masa atómica del carbono en una tabla periódica, como la que aparece detrás de la portada de este libro, se encontrará que su valor no es 12.00 uma, sino 12.01 uma. La razón de esta diferencia es que la mayoría de los elementos de origen natural (incluido el carbono) tiene más de un isótopo. Esto significa que al medir la masa atómica de un elemento, por lo general se debe establecer la masa *promedio* de la mezcla natural de los isótopos. Por ejemplo, la abundancia natural del carbono-12 y del carbono-13 es de 98.90 y 1.10%, respectivamente. Se ha determinado que la masa atómica del carbono-13 es 13.00335 uma. Así, la masa atómica promedio del carbono se calcula como sigue:

$$\begin{aligned}\text{masa atómica promedio}&\\ \text{del carbono natural} &= (0.9890)(12.00000\text{ uma}) + (0.0110)(13.00335\text{ uma})\\ &= 12.0\text{ uma}\end{aligned}$$

Una determinación más exacta revela que la masa atómica del carbono es de 12.01 uma. Observe que en cálculos que incluyen porcentajes, es necesario convertir los porcentajes a fracciones. Por ejemplo, 98.90% se transforma en 98.90/100 o 0.9890. Debido a que en el carbono natural hay muchos más átomos de carbono-12 que de carbono-13, la masa atómica promedio se acerca más a 12 uma que a 13 uma.

Es importante entender que cuando se dice que la masa atómica del carbono es de 12.01 uma, se hace referencia a un valor *promedio*. Si los átomos de carbono se pudieran examinar en forma individual, se encontrarían átomos con masa atómica de 12.00000 o bien de 13.00335 uma, pero ninguno de 12.01 uma. El siguiente ejemplo muestra la forma en que se calcula la masa atómica promedio de un elemento.

Ejemplo 3.1 El cobre, un metal conocido desde épocas remotas, se utiliza en cables eléctricos y en monedas, entre otras cosas. Las masas atómicas de sus dos isótopos estables, ${}^{63}_{29}Cu$ (69.09%) y ${}^{65}_{29}Cu$ (30.91%) son 62.93 uma y 64.9278 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del cobre. Los porcentajes entre paréntesis indican sus abundancias relativas.

Razonamiento y solución Cada isótopo contribuye a la masa atómica del cobre de acuerdo con su abundancia natural. Por tanto, el primer paso consiste en convertir los porcentajes en fracciones. Así, 69.09% se convierte en 0.6909 y 30.91%, en 0.3091. A continuación se calcula la masa atómica promedio como sigue:

$$(0.6909)(62.93 \text{ uma}) + (0.3091)(64.9278 \text{ uma}) = 63.55 \text{ uma}$$

Ejercicio Las masas atómicas de dos isótopos estables de boro, ${}^{10}_{5}B$ (19.78%) y ${}^{11}_{5}B$ (80.22%), son 10.0129 uma y 11.0093 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del boro.



Cobre.

Problemas similares: 3.5, 3.6.

Las masas atómicas de muchos elementos se han determinado con exactitud con cinco o seis cifras significativas. Sin embargo, para los propósitos de este libro, se utilizarán masas atómicas con cuatro cifras significativas (véase la tabla de masas atómicas en la cubierta interior de este texto).

3.2 Masa molar de un elemento y número de Avogadro

Las unidades de masa atómica constituyen una escala relativa de las masas de los elementos. Pero, debido a que los átomos tienen masas tan pequeñas, no es posible diseñar una balanza para pesarlos utilizando unidades calibradas de masa atómica. En cualquier situación real, se manejan muestras macroscópicas que contienen una enorme cantidad de átomos. Por consiguiente, es conveniente tener una unidad especial para describir una gran cantidad de átomos. La idea de tener una unidad para describir un número particular de objetos no es nueva. Por ejemplo, el par (2 objetos), la docena (12 objetos) y la gruesa (144 objetos) son unidades de uso común. Los químicos miden a los átomos y las moléculas en moles.

En el sistema SI, el ***mol*** es *la cantidad de una sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos hay exactamente en 12 g (o 0.012 kg) del isótopo de carbono-12.* El número real de átomos en 12 g de carbono-12 se determina experimentalmente. Este número se denomina ***número de Avogadro*** (***N_A***), en honor del científico italiano Amedeo Avogadro.[1] El valor comúnmente aceptado es

El adjetivo que se forma a partir del sustantivo "mol" es "molar".

$$N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$$

Generalmente, este número se redondea a 6.022×10^{23}. Así, al igual que una docena de naranjas contiene 12 naranjas, 1 mol de átomos de hidrógeno contiene 6.022×10^{23} átomos de H. En la figura 3.1 se muestra 1 mol de varios elementos comunes.

[1] Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregua e di Cerreto (1776-1856). Físico y matemático italiano, practicó la abogacía durante muchos años, antes de interesarse por la ciencia. Su trabajo más famoso, conocido como ley de Avogadro (véase el capítulo 5), fue ignorado durante su vida, aunque a finales del siglo XIX se convirtió en la base para la determinación de las masas atómicas.

FIGURA 3.1 *Una mol de varios elementos comunes: cobre (en monedas), hierro (en clavos), carbono (carbón vegetal en polvo), azufre (polvo amarillo) y mercurio (metal líquido brillante).*



En los cálculos, las unidades de masa molar son g/mol o kg/mol.

Se ha visto que 1 mol de átomos de carbono-12 tiene una masa exactamente de 12 g y contiene 6.022×10^{23} átomos. Esta cantidad de carbono-12 es su ***masa molar*** ($\mathcal{M}$) y se define como *la masa (en gramos o kilogramos) de 1 mol de unidades* (como átomos o moléculas) de una sustancia. Observe que la masa molar del carbono-12 (en gramos) es numéricamente igual a su masa atómica expresada en uma. De igual forma, la masa atómica del sodio (Na) es 22.99 uma y su masa molar es 22.99 g; la masa atómica del fósforo es 30.97 uma y su masa molar es 30.97 g, y así sucesivamente. Si se conoce la masa atómica de un elemento, también se conoce su masa molar.

Utilizando la masa atómica y la masa molar, es posible calcular la masa, en gramos, de un solo átomo de carbono-12. A partir de lo analizado se sabe que 1 mol de átomos de carbono-12 pesa exactamente 12 gramos. Esto permite escribir la igualdad

$$12.00 \text{ g de carbono-12} = 1 \text{ mol de átomos de carbono-12}$$

Por tanto, el factor unitario se puede expresar como

$$\frac{12.00 \text{ g de carbono-12}}{1 \text{ mol de átomos de carbono-12}} = 1$$

(Observe que se utiliza la unidad "mol" en los cálculos.) Del mismo modo, debido a que en 1 mol de átomos de carbono-12 hay 6.022×10^{23} átomos, se tiene

$$1 \text{ mol de átomos de carbono-12} = 6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de carbono-12}$$

y el factor unitario es

$$\frac{1 \text{ mol de átomos de carbono-12}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de carbono-12}} = 1$$

Ahora se puede calcular la masa (en gramos) de 1 átomo de carbono-12 del modo siguiente:

$$1 \,\cancel{\text{átomos de carbono-12}} \times \frac{1 \,\cancel{\text{mol de átomos de carbono-12}}}{6.022 \times 10^{23} \,\cancel{\text{átomos de carbono-12}}} \times \frac{12.00 \text{ g de carbono-12}}{1 \,\cancel{\text{mol de átomos de carbono-12}}}$$
$$= 1.993 \times 10^{-23} \text{ g de carbono-12}$$

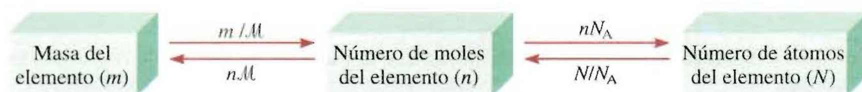


FIGURA 3.2 *Relaciones entre la masa (en gramos) de un elemento y el número de moles del mismo, y entre el número de moles de un elemento y el número de átomos del mismo. ℳ es la masa molar (g/mol) del elemento y N_A es el número de Avogadro.*

Este resultado se puede utilizar para determinar la relación entre unidades de masa atómica y gramos. Debido a que la masa de cada átomo de carbono-12 es exactamente 12 uma, el número de gramos equivalente a 1 uma es

$$\frac{\text{gramo}}{\text{uma}} = \frac{1.993 \times 10^{-23}\ \text{g}}{1\ \text{átomo de carbono-12}} \times \frac{1\ \text{átomo de carbono-12}}{12\ \text{uma}}$$

$$= 1.661 \times 10^{-24}\ \text{g / uma}$$

Entonces

$$1\ \text{uma} = 1.661 \times 10^{-24}\ \text{g}$$

y

$$1\ \text{g} = 6.022 \times 10^{23}\ \text{uma}$$

Este ejemplo demuestra que el número de Avogadro se puede utilizar para convertir unidades de masa atómica a masa en gramos y viceversa.



Los conceptos de número de Avogadro y masa molar permiten efectuar conversiones entre masa y moles de átomos, entre número de átomos y masa, así como para calcular la masa de un solo átomo. Para estos cálculos se emplearán los siguientes factores unitarios:

$$\frac{1\ \text{mol de X}}{\text{masa molar de X}} = 1 \qquad \frac{1\ \text{mol de X}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{átomos de X}} = 1$$

Las masas atómicas de los elementos se proporcionan en la parte interna de la portada del libro.

donde X representa el símbolo del elemento. En la figura 3.2 se resume la relación entre la masa de un elemento y el número de moles del mismo, así como entre moles de un elemento y el número de átomos del mismo. Mediante los factores unitarios adecuados es posible convertir una cantidad en otra, como se muestra en los ejemplos 3.2 al 3.4.

Ejemplo 3.2 El helio (He) es un gas valioso utilizado en la industria, en investigaciones en las que se requiere baja temperatura, en los tanques para buceo profundo y para inflar globos. ¿Cuántas moles de He hay en 6.46 g de He?

Razonamiento y solución De acuerdo con la figura 3.2, para convertir gramos a moles se necesita la masa molar. En la tabla periódica (véase la cubierta interna al final) se observa que la masa molar del He es 4.003 g. Esto se puede expresar como

$$1\ \text{mol He} = 4.003\ \text{g He}$$

Se escribe

$$6.46\ \text{g He} \times \frac{1\ \text{mol He}}{4.003\ \text{g He}} = 1.61\ \text{mol He}$$

Por lo tanto, hay 1.61 moles de átomos de He en 6.46 g de He.

Problema similar: 3.15.

Comentario Debido a que 6.46 g es mayor que la masa molar del He, la respuesta es razonable.

Ejercicio ¿Cuántas moles de magnesio (Mg) hay en 87.3 g de Mg?



Zinc.

Ejemplo 3.3 El zinc (Zn) es un metal plateado que se utiliza para fabricar latón (con cobre) y para recubrir hierro con la finalidad de prevenir la corrosión. ¿Cuántos gramos de Zn hay en 0.356 moles de Zn?

Razonamiento y solución Para convertir moles a gramos, es necesario el factor unitario

$$\frac{\text{masa molar de Zn}}{1\text{ mol Zn}} = 1$$

La masa molar del Zn es de 65.39 g, por lo que la masa del Zn en 0.356 moles es

$$0.356\ \cancel{\text{mol Zn}} \times \frac{65.39\text{ g Zn}}{1\ \cancel{\text{mol Zn}}} = 23.3\text{ g Zn}$$

Por tanto, hay 23.3 g de Zn en 0.356 moles de Zn.

Problema similar: 3.16.

Comentario La masa presente en 0.356 moles de Zn debe ser menor que la masa molar del Zn.

Ejercicio Calcule el número de gramos de plomo (Pb) en 12.4 moles de plomo.



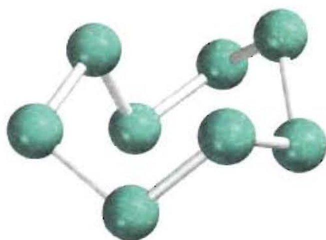
Azufre.

Ejemplo 3.4 El azufre (S) es un elemento no metálico. Su presencia en el carbón produce el fenómeno de la lluvia ácida. ¿Cuántos átomos hay en 16.3 g de S?

Razonamiento y solución La resolución de este problema requiere de dos pasos. Primero, es necesario encontrar el número de moles de S que hay en 16.3 g de S (como en el ejemplo 3.2). A continuación, se calcula el número de átomos de S a partir del número conocido de moles de S. Se pueden combinar los dos pasos como sigue:

$$16.3\ \cancel{\text{g S}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol S}}}{32.07\ \cancel{\text{g S}}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\text{ átomos de S}}{1\ \cancel{\text{mol S}}} = 3.06 \times 10^{23}\text{ átomos de S}$$

Ejercicio Calcule el número de átomos en 0.551 g de potasio (K).



El azufre elemental (S_8) está formado por ocho átomos de S unidos en un anillo.

3.3 Masa molecular

Es posible calcular la masa de las moléculas si se conocen las masas atómicas de los átomos que las forman. La **masa molecular** (algunas veces denominada *peso molecular*) es *la suma de las masas atómicas (en uma) en una molécula.* Por ejemplo, la masa molecular del H_2O es

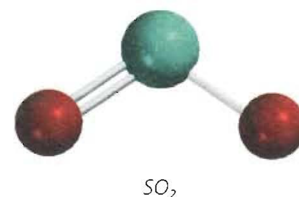
$$2(\text{masa atómica del H}) + \text{masa atómica del O}$$

o bien

$$2(1.008\text{ uma}) + 16.00\text{ uma} = 18.02\text{ uma}$$

En general, es necesario multiplicar la masa atómica de cada elemento por el número de átomos de ese elemento presente en la molécula y sumar todos los elementos. El ejemplo 3.5 muestra este método.

Ejemplo 3.5 Calcule la masa molecular de cada uno de los siguientes compuestos: *a*) dióxido de azufre (SO_2), el principal responsable de la lluvia ácida; *b*) cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$).


SO_2

Razonamiento y solución Para calcular la masa molecular es necesario contar el número de cada tipo de átomo presente en la molécula y buscar su masa atómica en la tabla periódica (en la cubierta interior de este libro).

a) En el dióxido de azufre hay un átomo de S y dos átomos de O, por lo que

$$\text{masa molecular de } SO_2 = 32.07 \text{ uma} + 2(16.00 \text{ uma}) = 64.07 \text{ uma}$$

b) En la cafeína hay ocho átomos de C, diez átomos de H, cuatro átomos de N y dos átomos de O, por lo que la masa molecular de $C_8H_{10}N_4O_2$ se obtiene

$$8(12.01 \text{ uma}) + 10(1.008 \text{ uma}) + 4(14.01 \text{ uma}) + 2(16.00 \text{ uma}) = 194.20 \text{ uma}$$

Problemas similares: 3.23, 3.24.

Ejercicio ¿Cuál es la masa molecular del metanol (CH_4O)?

A partir de la masa molecular se puede determinar la masa molar de una molécula o un compuesto. La masa molar de un compuesto (en gramos) es numéricamente igual a su masa molecular (en uma). Por ejemplo, la masa molecular del agua es 18.02 uma, por lo que su masa molar es 18.02 g. Observe que 1 mol de agua pesa 18.02 g y contiene 6.022×10^{23} *moléculas* de H_2O, al igual que 1 mol de carbono contiene 6.022×10^{23} *átomos* de carbono.

Como demuestran los dos ejemplos siguientes, el conocimiento de la masa molar facilita el cálculo del número de moles y de las cantidades de átomos individuales en una determinada cantidad de un compuesto.

Ejemplo 3.6 El metano (CH_4) es el principal componente del gas natural. ¿Cuántas moles de CH_4 hay en 6.07 g de CH_4?


Metano gaseoso quemándose en una estufa.

Razonamiento y solución Este problema es similar al ejemplo 3.2, excepto porque ahora se trabaja con moléculas en lugar de átomos. Por consiguiente, como primer paso se calcula la masa molar del CH_4:

$$\text{masa molar de } CH_4 = 12.01 \text{ g} + 4(1.008 \text{ g}) = 16.04 \text{ g}$$

A partir del factor unitario (1 mol CH_4/16.04 g CH_4), el número de moles de CH_4 se calcula como sigue:

$$6.07 \text{ g } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.04 \text{ g } CH_4} = 0.378 \text{ mol } CH_4$$

Comentario Debido a que 6.07 g es menor que la masa molar, el resultado es razonable.

Problema similar: 3.26.

Ejercicio Calcule el número de moles de cloroformo ($CHCl_3$) en 198 g de cloroformo.



Urea.

Ejemplo 3.7 ¿Cuántos átomos de hidrógeno están presentes en 25.6 g de urea $[(NH_2)_2CO]$ que se utiliza como fertilizante en alimento para animales y en la elaboración de polímeros? La masa molar de la urea es 60.06 g.

Razonamiento y solución Primero se sigue el procedimiento del ejemplo 3.4 para calcular el número de moléculas presentes en 25.6 g de urea. A continuación se observa que hay cuatro átomos de hidrógeno en cada molécula de urea. Combinando ambos pasos se calcula el número total de átomos de hidrógeno presentes

$$25.6 \text{ g } (NH_2)_2CO \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{60.06 \text{ g } (NH_2)_2CO} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas de } (NH_2)_2CO}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}$$

$$\times \frac{4 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula de } (NH_2)_2CO} = 1.03 \times 10^{24} \text{ átomos de H}$$

Se podría calcular el número de átomos de nitrógeno, carbono y oxígeno mediante el mismo procedimiento. Sin embargo, hay una forma abreviada. Observe que en la urea la relación entre átomos de nitrógeno y de hidrógeno es 2/4, o 1/2, y, entre átomos de oxígeno (y de carbono) y de hidrógeno es 1/4. Por consiguiente, el número de átomos de nitrógeno en 25.6 g de urea es $(1/2)(1.03 \times 10^{24})$ o 5.15×10^{23} átomos. El número de átomos de oxígeno (y de átomos de carbono) es $(1/4)(1.03 \times 10^{24})$ o 2.58×10^{23} átomos.

Problemas similares: 3.27, 3.28.

Ejercicio ¿Cuántos átomos de H hay en 72.5 g de isopropanol (alcohol de pulido), C_3H_8O?

3.4 El espectrómetro de masas

El método más exacto y directo para determinar masas atómicas y moleculares es la espectrometría de masas. En un *espectrómetro de masas*, que se representa en la figura 3.3, se bombardea una muestra en estado gaseoso con un haz de electrones de alta energía. Las colisiones entre los electrones y los átomos (o moléculas) en estado gaseoso producen iones positivos al liberarse un electrón de cada átomo o molécula. Estos iones positivos (de masa m y carga e) se aceleran al pasar entre dos placas con cargas opuestas. Los iones acelerados son desviados, por un imán, en una trayectoria circular. El radio de la trayectoria depende de la relación entre la carga y la masa (es decir, e/m). Los iones con menor relación e/m describen una curva con mayor radio que los iones que tienen una relación e/m mayor, de manera que se pueden separar los iones con cargas iguales

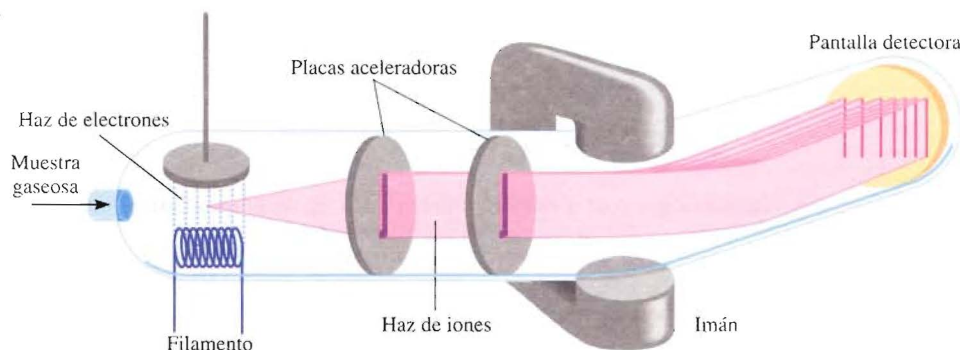


FIGURA 3.3 *Diagrama esquemático de un tipo de espectrómetro de masas.*

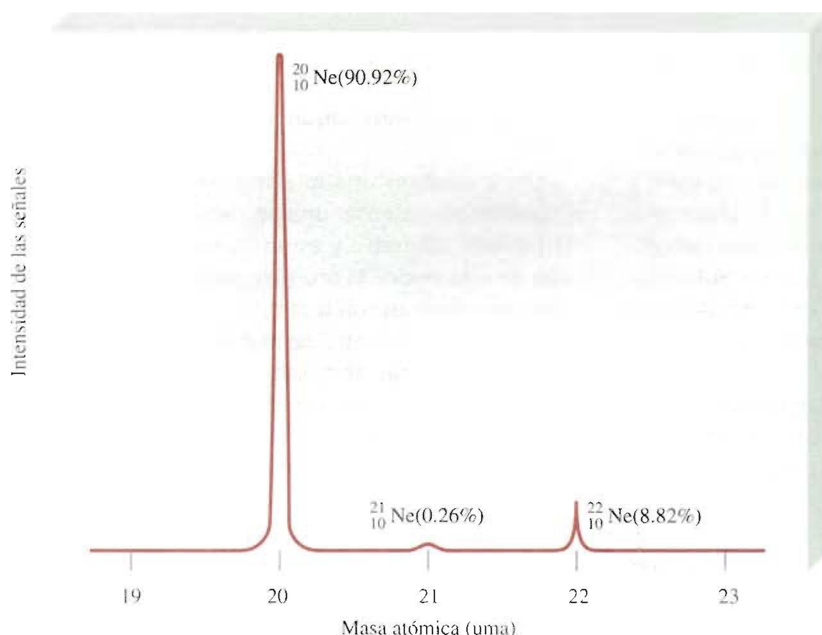


FIGURA 3.4 *Espectro de masas de los tres isótopos del neón.*

pero distintas masas. La masa de cada ion (y por tanto del átomo o molécula original) se determina por la magnitud de su desviación. Por último, los iones llegan al detector, que registra una corriente para cada tipo de ion. La cantidad de corriente que se genera es directamente proporcional al número de iones, de modo que se puede determinar la abundancia relativa de los isótopos.

El primer espectrómetro de masas, desarrollado en la década de 1920 por el físico inglés F. W. Aston[2] resulta muy rudimentario hoy día. Aun así demostró, sin lugar a dudas, la existencia de los isótopos neón-20 (masa atómica 19.9924 uma y abundancia natural 90.92%) y neón-22 (masa atómica 21.9914 uma y abundancia natural 8.82%). Con el desarrollo de espectrómetros de masas más sofisticados y más sensibles, los científicos lograron descubrir que el neón tiene un tercer isótopo estable con una masa atómica de 20.9940 uma y una abundancia natural de 0.257% (figura 3.4). Este ejemplo demuestra la gran importancia de la exactitud experimental en una ciencia cuantitativa como la química. Los primeros experimentos no detectaron el isótopo neón-21 debido a que su abundancia natural es de sólo 0.257%. En otras palabras, en 10 000 átomos de Ne, sólo 26 son de neón-21. La masa de las moléculas se puede determinar de manera similar, por medio del espectrómetro de masas.

En la sección de La química en acción de la página 76, se describe una aplicación interesante del espectrómetro de masas.

3.5 Composición porcentual de los compuestos

Como se ha visto, la fórmula de un compuesto indica el número de átomos de cada elemento presentes en cada unidad del compuesto. Sin embargo, suponga que se necesita verificar la pureza de un compuesto para usarlo en un experimento de laboratorio. A partir de la fórmula es posible calcular el porcentaje con que contribuye cada elemento a la masa total del compuesto. De esta manera, comparándolo con el resultado de la composición porcentual obtenida experimentalmente con la muestra, se determina la pureza de la misma.

[2] Francis William Aston (1877-1945). Químico y físico inglés, recibió el Premio Nobel de Química en 1922 por desarrollar el espectrómetro de masas.

Las huellas digitales del oro por espectrometría de masas

Año tras año son robados millones de dólares en oro. En la mayoría de los casos, el oro se funde y se envía al extranjero. De esta manera, el oro mantiene su valor y desaparece toda posibilidad de identificar su procedencia. Sin embargo, una técnica desarrollada por científicos australianos permitirá, en breve, que las autoridades identifiquen la procedencia del oro, incluso si se ha fundido y recuperado nuevamente la pieza, lo que permitirá atrapar a los ladrones.

El oro es un metal muy poco reactivo que se encuentra en la naturaleza sin combinar. La poca reactividad que lo caracteriza es una de las propiedades que convierten al oro en el metal apropiado para la joyería. Durante la mineralización del oro, es decir, la formación de pepitas de oro a partir de minúsculas partículas del metal, se incorporan a las pepitas algunos elementos como cadmio, plomo, telurio y zinc. La cantidad y el tipo de impurezas o elementos traza en el oro varía según el lugar de donde se ha extraído.

Para analizar una muestra de oro, los científicos empiezan por calentar una pequeña partícula (de unos 0.01 cm de diámetro y espesor) de la muestra con un láser de alto poder. El oro y los elementos traza vaporizados se arrastran con una corriente de argón gaseoso hacia un espectrómetro de masas. La comparación del espectro de masas obtenido con los espectros de masas archivados de muestras de oro de origen conocido, permitirá la identificación de la procedencia del oro, de la misma manera en que las huellas digitales identifican a una persona. Esta técnica puede utilizarse tanto en objetos grandes como lingotes y pepitas, como en pequeños artículos de joyería. Esta técnica también permitirá detectar falsificaciones de obras de arte, ya que los espectros de masas del oro de las piezas antiguas son distintos de los espectros del oro moderno.

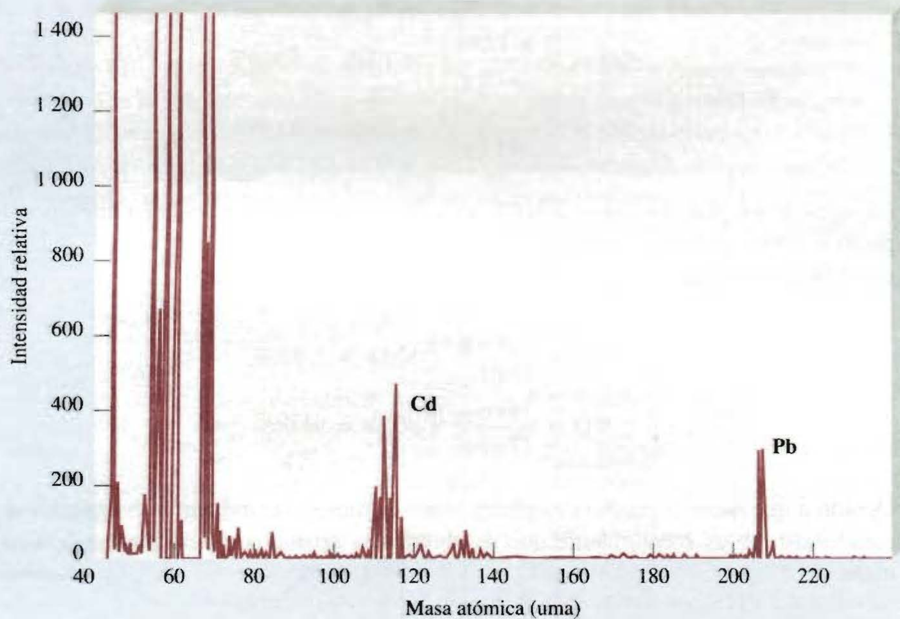


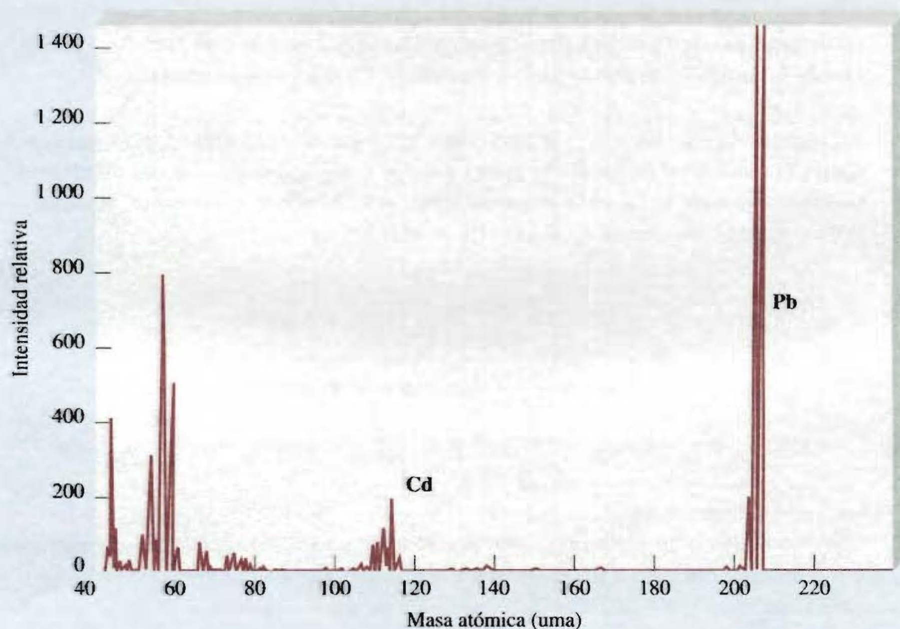
a)


b)

a) Lingote de oro marcado para su identificación. b) El oro funde a 1 065°C. El oro líquido se puede moldear fácilmente en otras formas.

La ***composición porcentual en masa*** es el *porcentaje en masa de cada elemento presente en un compuesto.* La composición porcentual se obtiene al dividir la masa de cada elemento contenida en 1 mol del compuesto entre la masa molar del compuesto y multiplicando por 100%. Matemáticamente, la composición porcentual de un elemento en un compuesto se expresa como





Espectros de masa del oro de dos fuentes diferentes. La cantidad de los elementos traza Cd y Pb varía considerablemente en las muestras. Sucede lo mismo cuando se trata de otros elementos traza.

$$\text{composición porcentual de un elemento} = \frac{n \times \text{masa molar del elemento}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\% \quad (3.1)$$

donde n es el número de moles del elemento contenidos en 1 mol del compuesto. Por ejemplo, en 1 mol de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) hay 2 moles de átomos de H y

2 moles de átomos de O. Las masas molares de H_2O_2, H y O son 34.02 g, 1.008 g y 16.00 g, respectivamente. Por lo tanto, la composición porcentual del H_2O_2 se calcula como sigue:

$$\%H = \frac{2 \times 1.008\text{ g}}{34.02\text{ g}} \times 100\% = 5.926\%$$

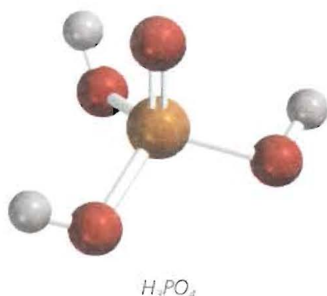
$$\%O = \frac{2 \times 16.00\text{ g}}{34.02\text{ g}} \times 100\% = 94.06\%$$

La suma de los porcentajes es 5.926% + 94.06% = 99.99%. La pequeña diferencia respecto al 100% se debe al redondeo de las masas molares de los elementos. Si se hubiera utilizado para el cálculo la fórmula empírica, HO, se habría escrito

$$\%H = \frac{1.008\text{ g}}{17.01\text{ g}} \times 100\% = 5.926\%$$

$$\%O = \frac{16.00\text{ g}}{17.01\text{ g}} \times 100\% = 94.06\%$$

Debido a que tanto la fórmula empírica como la molecular indican la composición del compuesto, no es sorprendente que se obtenga la misma composición porcentual en masa.



H_3PO_4

Ejemplo 3.8 El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un líquido incoloro y dulzón que se utiliza en detergentes, fertilizantes, dentífricos y en bebidas gaseosas para "resaltar" el sabor. Calcule la composición porcentual en masa de H, P y O en este compuesto.

Razonamiento y solución El porcentaje en masa de cada elemento se obtiene al dividir la masa total de cada uno de los átomos entre la masa molar del compuesto y multiplicar por 100%. La masa molar del H_3PO_4 es 97.99 g/mol. Por lo tanto, el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en el H_3PO_4 es

$$\%H = \frac{3(1.008\text{ g})}{97.99\text{ g}} \times 100\% = 3.086\%$$

$$\%P = \frac{30.97\text{ g}}{97.99\text{ g}} \times 100\% = 31.61\%$$

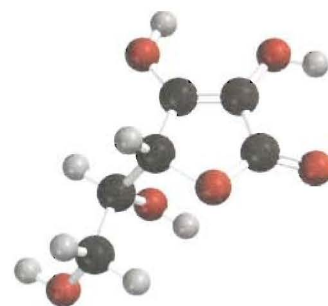
$$\%O = \frac{4(16.00\text{ g})}{97.99\text{ g}} \times 100\% = 65.31\%$$

La suma de los porcentajes es (3.086% + 31.61% + 65.31%) = 100.01%. La pequeña diferencia con respecto a 100% se debe a la forma como se redondeó.

Problema similar: 3.40.

Ejercicio Calcule la composición porcentual en masa de cada uno de los elementos del ácido sulfúrico (H_2SO_4).

El procedimiento del ejemplo anterior puede invertirse si es necesario. Si se conoce la composición porcentual en masa de un compuesto es posible determinar su fórmula empírica. Debido a que se tienen porcentajes y la suma de todos ellos es el 100%, es conveniente suponer que se empezó con 100 g de un compuesto, como se muestra en el ejemplo 3.9.


Ácido ascórbico.

Ejemplo 3.9 El ácido ascórbico (vitamina C) cura el escorbuto y ayuda a prevenir el resfriado común. Está formado por 40.92% de carbono (C), 4.58% de hidrógeno (H) y 54.50% de oxígeno (O) en masa. Determine su fórmula empírica.

Razonamiento y solución Para resolver un problema de este tipo es conveniente suponer que se empezó con 100 g del compuesto, por lo que el porcentaje de cada elemento puede convertirse directamente a gramos. Por tanto, en esta muestra habrá 40.92 g de C, 4.58 g de H y 54.50 g de O. A continuación es necesario calcular el número de moles de cada elemento presente en el compuesto. Considere n_C, n_H y n_O como el número de moles de cada uno de los elementos. Utilizando las masas molares de estos elementos, se escribe

$$n_C = 40.92 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} = 3.407 \text{ mol C}$$

$$n_H = 4.58 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} = 4.54 \text{ mol H}$$

$$n_O = 54.50 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} = 3.406 \text{ mol O}$$

Así, se llega a la fórmula $C_{3.407}H_{4.54}O_{3.406}$, que proporciona la identidad y la relación de los átomos presentes. Sin embargo, debido a que las fórmulas químicas se escriben con números enteros, no es posible tener 3.407 átomos de C, 4.54 átomos de H y 3.406 átomos de O. Algunos de estos subíndices se pueden transformar en números enteros dividiéndolos entre el subíndice *más pequeño* (3.406):

$$\text{C: } \frac{3.407}{3.408} = 1 \qquad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \qquad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1$$

De esta manera se obtiene la fórmula $CH_{1.33}O$ para el ácido ascórbico. A continuación es necesario convertir el subíndice 1.33, del hidrógeno, en un número entero. Esto se puede hacer mediante un procedimiento de ensayo y error:

$$1.33 \times 1 = 1.33$$
$$1.33 \times 2 = 2.66$$
$$1.33 \times 3 = 3.99 \approx 4$$

Como 1.33×3 da un entero (4), se deben multiplicar todos los subíndices por 3 y se obtiene $C_3H_4O_3$ como la fórmula empírica del ácido ascórbico.

Comentario La fórmula molecular del ácido ascórbico es $C_6H_8O_6$.

Problema similar: 3.44.

Ejercicio Determine la fórmula empírica de un compuesto que tiene la siguiente composición porcentual en masa: K: 24.75%; Mn: 34.77%; O: 40.51%.

Con frecuencia, los químicos desean conocer la masa real de un elemento presente en cierta masa de un compuesto. Por ejemplo, en la industria minera este dato proporcionará información sobre la calidad del mineral. Debido a que se puede calcular con facilidad la composición porcentual en masa de un elemento en una sustancia, es posible resolver el problema directamente.


Calcopirita.

Ejemplo 3.10 La calcopirita ($CuFeS_2$) es un mineral importante del cobre. Calcule el número de kilogramos de Cu en 3.71×10^3 kg de calcopirita.

Razonamiento y solución Una pequeña consideración convencerá al lector de que el producto de la composición porcentual en masa de un elemento en un compuesto y la masa del compuesto proporcionará la masa del elemento en dicho compuesto. Las masas molares de Cu y $CuFeS_2$ son 63.55 g y 183.5 g, respectivamente, por lo que la composición porcentual en masa del Cu es

$$\%Cu = \frac{63.55 \text{ g}}{183.5 \text{ g}} \times 100\% = 34.63\%$$

Para calcular la masa de Cu en una muestra de 3.71×10^3 kg de $CuFeS_2$, es necesario convertir el porcentaje a una fracción (es decir, convertir 34.63 por ciento a 34.63/100 o 0.3463) y escribir

$$\text{masa de Cu en } CuFeS_2 = 0.3463 \times 3.71 \times 10^3 \text{ kg} = 1.28 \times 10^3 \text{ kg}$$

Este cálculo puede simplificarse combinando los dos pasos anteriores, como sigue:

$$\text{masa de Cu en } CuFeS_2 = 3.71 \times 10^3 \text{ kg CuFeS} \times \frac{63.55 \text{ g Cu}}{183.5 \text{ g } CuFeS_2}$$
$$= 1.28 \times 10^3 \text{ kg Cu}$$

Problema similar: 3.45.

Ejercicio Calcule el número de gramos de Al en 371 g de Al_2O_3.

3.6 Determinación experimental de fórmulas empíricas

El hecho de que sea posible determinar la fórmula empírica de un compuesto conociendo su composición porcentual, permite identificar experimentalmente los compuestos. El procedimiento es el siguiente. Primero, el análisis químico indica el número de gramos de cada elemento presente en una determinada cantidad del compuesto. Después, las cantidades en gramos de cada elemento se convierten a número de moles. Por último, se determina la fórmula empírica del compuesto utilizando el método del ejemplo 3.9.

Como un ejemplo específico, considere el compuesto etanol. Cuando el etanol se quema en un aparato como el que se muestra en la figura 3.5, se forma dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Debido a que el gas del aparato no contiene carbono ni hidrógeno, se concluye que tanto el carbono (C) como el hidrógeno (H) estaban presentes en el etanol y que también podría haber oxígeno (O). (El oxígeno molecular se agregó en el proceso de combustión, pero parte del oxígeno puede también provenir de la muestra original de etanol.)

Las masas de CO_2 y de H_2O producidas pueden determinarse midiendo el aumento en la masa de los absorbentes de CO_2 y H_2O, respectivamente. Suponga que en un experimento la combustión de 11.5 g de etanol produjo 22.0 g de CO_2 y 13.5 g de H_2O. Se puede calcular la masa de carbono e hidrógeno en la muestra original de 11.5 g de etanol como sigue:

$$\text{masa de C} = 22.0 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} \times \frac{12.01 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}$$
$$= 6.00 \text{ g C}$$

$$\text{masa de H} = 13.5 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.02 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O} \times \frac{1.008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}}$$
$$= 1.51 \text{ g H}$$

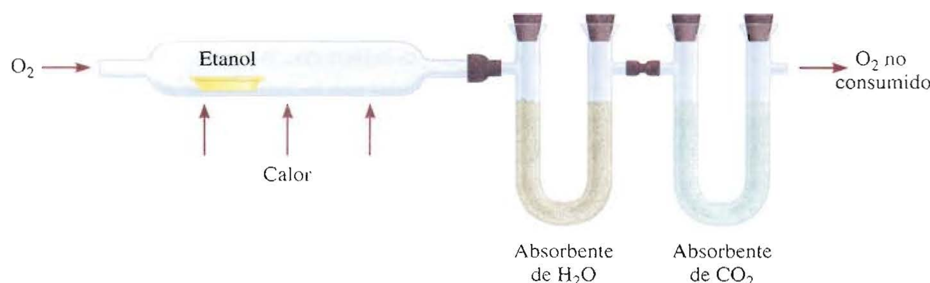


FIGURA 3.5 *Aparato para determinar la fórmula empírica del etanol. Los absorbentes son sustancias que pueden retener agua y dióxido de carbono, respectivamente.*

Así, 11.5 g de etanol contienen 6.00 g de carbono y 1.51 g de hidrógeno. El resto debe ser oxígeno, cuya masa es

$$\begin{aligned} \text{masa de O} &= \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H}) \\ &= 11.5\text{ g} - (6.00\text{ g} + 1.51\text{ g}) \\ &= 4.0\text{ g} \end{aligned}$$

El número de moles de cada uno de los elementos presentes en 11.5 g de etanol es

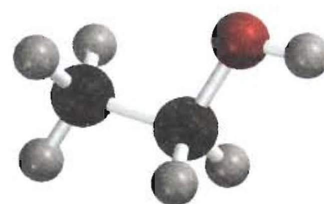
$$\text{moles de C} = 6.00\,\cancel{\text{g C}} \times \frac{1\text{ mol C}}{12.01\,\cancel{\text{g C}}} = 0.500\text{ mol C}$$

$$\text{moles de H} = 1.51\,\cancel{\text{g H}} \times \frac{1\text{ mol H}}{1.008\,\cancel{\text{g H}}} = 1.50\text{ mol H}$$

$$\text{moles de O} = 4.0\,\cancel{\text{g O}} \times \frac{1\text{ mol O}}{16.00\,\cancel{\text{g O}}} = 0.25\text{ mol O}$$

Por tanto, la fórmula del etanol es $C_{0.50}H_{1.5}O_{0.25}$ (el número de moles se redondea a dos cifras significativas). Debido a que el número de átomos debe ser un entero, los subíndices se dividen entre 0.25, que es el menor de ellos, y se obtiene la fórmula empírica C_2H_6O.

Ahora se entiende mejor la palabra "empírica", que literalmente significa "basada sólo en la observación y en mediciones". La fórmula empírica del etanol se determina por el análisis del compuesto en función de los elementos que lo forman. No es necesario conocer cómo se encuentran unidos los átomos entre sí en el compuesto.



La fórmula molecular del etanol es igual que su fórmula empírica.

Determinación de fórmulas moleculares

La fórmula calculada a partir de la composición porcentual en masa es siempre la fórmula empírica debido a que los subíndices en la fórmula se reducen siempre a los números enteros más pequeños. Para calcular la fórmula molecular, o real, se debe conocer la masa molar *aproximada* del compuesto además de su fórmula empírica. Conociendo que la masa molar de un compuesto debe ser un múltiplo entero de la masa molar de su fórmula empírica, la fórmula molecular se determina empleando la masa molar, como se muestra en el ejemplo 3.11.

Ejemplo 3.11 Una muestra de un compuesto de nitrógeno (N) y oxígeno (O) contiene 1.52 g de N y 3.47 g de O. Se sabe que la masa molar de este compuesto está entre 90 y 95 g. Determine la fórmula molecular y la masa molar del compuesto.

Razonamiento y solución Primero es necesario determinar la fórmula empírica del compuesto y posteriormente comparar su masa molar con la masa molar real del compuesto, es decir, la masa molar determinada experimentalmente. Esta comparación proporcionará la relación entre la fórmula empírica y la fórmula molecular.

Considérese n_N y n_O como el número de moles de nitrógeno y oxígeno. Entonces

$$n_N = 1.52 \text{ g N} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14.01 \text{ g N}} = 0.108 \text{ mol N}$$

$$n_O = 3.47 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} = 0.217 \text{ mol O}$$

Así, la fórmula del compuesto es $N_{0.108}O_{0.217}$. Se dividen los subíndices entre el menor (0.108). Después de redondear, se obtiene NO_2 como la fórmula empírica. La fórmula molecular será la misma que la fórmula empírica o algún múltiplo entero de ella (por ejemplo, dos, tres, cuatro o más veces la fórmula empírica). La masa molar de la fórmula empírica NO_2 es

$$\text{masa molar empírica} = 14.01 \text{ g} + 2(16.00 \text{ g}) = 46.02 \text{ g}$$

N_2O_4

A continuación se determina el número de unidades de (NO_2) presentes en la fórmula molecular. Este número se encuentra a partir de la relación

$$\frac{\text{masa molar}}{\text{masa molar empírica}} = \frac{95 \text{ g}}{46.02 \text{ g}} = 2.1 \approx 2$$

Por tanto, la masa molar del compuesto es el doble de la masa molar de la fórmula empírica. En consecuencia, hay dos unidades de NO_2 en cada molécula del compuesto y la fórmula molecular es $(NO_2)_2$ o N_2O_4. La masa molar del compuesto es 2(46.02 g) o 92.04 g, que está entre 90 y 95 g.

Comentario Observe que para determinar la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica, sólo es necesario conocer la masa molar real aproximada del compuesto. Esto es porque la masa molar es un múltiplo entero (1×, 2×, 3×...) de la masa molar correspondiente a la fórmula empírica. Por lo tanto, la relación (masa molar/masa molar empírica) siempre será un número entero.

Problema similar: 3.52.

Ejercicio Una muestra de un compuesto de boro (B) e hidrógeno (H) contiene 6.444 g de B y 1.803 g de H. La masa molar del compuesto es aproximadamente 30 g. ¿Cuál es su fórmula molecular?

3.7 Reacciones químicas y ecuaciones químicas

Una vez que se ha estudiado la masa de los átomos y de las moléculas, se analizará lo que les sucede en una ***reacción química***, *un proceso en el que una sustancia (o sustancias) cambia para formar una o más sustancias nuevas*. Con el objeto de comunicarse entre sí con respecto a las reacciones químicas, los especialistas en la materia han desarrollado una forma estándar para representarlas por medio de ecuaciones químicas. Una ***ecuación química*** *utiliza símbolos químicos para mostrar qué sucede durante una reacción*

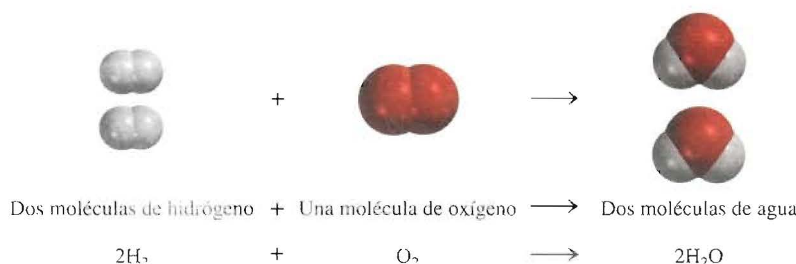


FIGURA 3.6 *Tres formas para representar la combustión del hidrógeno. De acuerdo con la ley de la conservación de la masa, el número de cada tipo de átomos debe ser el mismo en ambos lados de la ecuación.*

química. En esta sección se estudiará cómo se escriben y se hace el balance de las ecuaciones químicas.

Escritura de las ecuaciones químicas

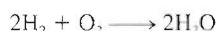
Considere lo que sucede cuando el hidrógeno gaseoso (H_2) se quema en presencia de aire (que contiene oxígeno, O_2) para formar agua (H_2O). Esta reacción se representa mediante la ecuación química:



$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad (3.2)$$

donde el signo "más" significa "reacciona con" y la flecha significa "produce". Así, esta expresión simbólica se lee: "El hidrógeno molecular reacciona con el oxígeno molecular para producir agua." Se supone que la reacción procede de izquierda a derecha como lo indica la flecha.

Sin embargo, la ecuación (3.2) no está completa, ya que del lado izquierdo de la flecha hay el doble de átomos de oxígeno (dos) que los que hay del lado derecho (uno). Para estar de acuerdo con la ley de la conservación de la masa debe haber el mismo número de cada tipo de átomos en ambos lados de la flecha, es decir, debe haber tantos átomos al finalizar la reacción como los que había antes de que se iniciara. El balance de la ecuación (3.2) se hace colocando el coeficiente adecuado (en este caso 2) antes del H_2 y del H_2O:



$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Cuando el coeficiente es 1, como en el caso del O_2, no se escribe.

Esta *ecuación química "balanceada"* muestra que "dos moléculas de hidrógeno se combinan o reaccionan con una molécula de oxígeno para formar dos moléculas de agua" (figura 3.6). Debido a que la relación del número de moléculas es igual a la relación del número de moles, la ecuación también puede leerse como "2 moles de moléculas de hidrógeno reaccionan con 1 mol de moléculas de oxígeno para producir 2 moles de moléculas de agua". Se conoce la masa de un mol de cada sustancia, por lo que la ecuación se puede interpretar como "4.04 g de H_2 reaccionan con 32.00 g de O_2 para formar 36.04 g de H_2O". Estas tres maneras de leer la ecuación se resumen en la tabla 3.1.

En la ecuación (3.2) se hace referencia al H_2 y al O_2 como ***reactivos***, que son *las sustancias iniciales en una reacción química.* El agua es el ***producto***, es decir, *la sustan-*

Tabla 3.1 Interpretación de una ecuación química

$2H_2$	$+ O_2$	⟶	$2H_2O$
Dos moléculas	+ una molécula	⟶	dos moléculas
2 moles	+ 1 mol	⟶	2 moles
2(2.02 g) = 4.04 g	+ 32.00 g	⟶	2(18.02 g) = 36.04 g
36.04 g de reactivos			36.04 g de productos

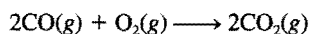
cia formada como resultado de una reacción química. Una ecuación química es, entonces, la descripción breve que un químico hace de una reacción química. Por convenio, en una ecuación química los reactivos se escriben a la izquierda y los productos a la derecha de la flecha:



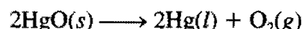
$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

Para proporcionar información adicional, con frecuencia los químicos indican el estado físico de los reactivos y productos utilizando las letras *g, l* y *s* para los estados gaseoso, líquido y sólido, respectivamente. Por ejemplo,

El procedimiento para el balance de las ecuaciones químicas se muestra más adelante.

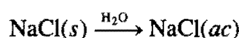


$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$



$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$$

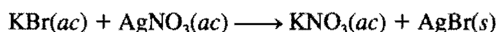
Para representar lo que sucede cuando se agrega cloruro de sodio (NaCl) al agua, se escribe



$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} NaCl(ac)$$

donde *ac* significa medio acuoso (es decir, agua). Al escribir H_2O sobre la flecha se indica el proceso físico de disolver una sustancia en agua, aunque a veces no se escribe, para simplificar.

El conocimiento del estado físico de los reactivos y productos es muy útil en el laboratorio. Por ejemplo, cuando reaccionan el bromuro de potasio (KBr) y el nitrato de plata ($AgNO_3$) en un medio acuoso, se forma un sólido, el bromuro de plata (AgBr). Esta reacción se representa mediante la ecuación:



$$KBr(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow KNO_3(ac) + AgBr(s)$$

Si no se indican los estados físicos de los reactivos y productos, una persona no informada podría intentar llevar a cabo esta reacción mezclando KBr sólido con $AgNO_3$ sólido. Estos sólidos reaccionan en forma muy lenta o no reaccionan. Si se analiza el proceso a nivel microscópico se puede comprender que para formar un producto como el bromuro de plata, los iones Ag^+ y los iones Br^- deben estar en contacto. Sin embargo, en el estado sólido estos iones tienen muy poca movilidad. (Éste es un ejemplo de cómo se explica un fenómeno pensando lo que sucede a nivel molecular, como se describió en la sección 1.2.)

Balance de ecuaciones químicas

Suponga que se desea escribir una ecuación para explicar una reacción química que se acaba de realizar en el laboratorio. ¿Cómo se procede? Puesto que se conocen los reactivos, es posible escribir sus fórmulas químicas. Es más difícil establecer la identidad de los productos. Con frecuencia, es posible predecir el o los productos de reacciones sencillas. En reacciones más complicadas en las que hay tres o más productos, los químicos necesitarán otras pruebas para establecer la presencia de compuestos específicos.

Una vez que se han identificado los reactivos y productos, y que se han escrito sus fórmulas correctas, se acomodan según la secuencia convencional: los reactivos a la izquierda, separados por una flecha de los productos, que se colocan del lado derecho. Es muy probable que la ecuación que se ha escrito en este momento esté *sin "balancear"*, es decir que el número de cada tipo de átomos sea diferente en ambos lados de la flecha. En general el balance de una ecuación química se verifica mediante los siguientes pasos:



- Se identifican todos los reactivos y productos, y se escriben sus fórmulas correctas del lado izquierdo y derecho de la ecuación, respectivamente.
- El balance de la ecuación se empieza probando diferentes coeficientes para igualar el número de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. Se pueden

cambiar los coeficientes (los números que anteceden a las fórmulas), pero no los subíndices (los números que forman parte de las fórmulas). Si se cambian los subíndices, se cambia la identidad de la sustancia. Por ejemplo, $2NO_2$ significa "dos moléculas de dióxido de nitrógeno", pero si se duplican los subíndices se tiene N_2O_4, que es la fórmula del tetróxido de dinitrógeno, un compuesto totalmente distinto.

- Primero se buscan los elementos que aparecen una sola vez en cada lado de la ecuación y con igual número de átomos: las fórmulas que contengan estos elementos deben tener el mismo coeficiente. Por tanto no es necesario ajustar los coeficientes de dichos elementos en este momento. A continuación se buscan los elementos que aparecen sólo una vez en cada lado de la ecuación pero con diferente número de átomos. Se hace el balance de estos elementos. Por último, el de los elementos que aparecen en dos o más fórmulas del mismo lado de la ecuación.
- Se verifica la ecuación obtenida para asegurarse de que hay el mismo número total de cada tipo de átomos en ambos lados de la ecuación.

Considere un ejemplo específico. En el laboratorio se pueden preparar pequeñas cantidades de oxígeno gaseoso calentando clorato de potasio ($KClO_3$). Los productos son oxígeno gaseoso (O_2) y cloruro de potasio (KCl). A partir de esta información, se escribe:

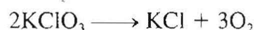


$$KClO_3 \longrightarrow KCl + O_2$$



El calentamiento del clorato de potasio produce oxígeno, que mantiene la combustión de una astilla de madera.

(Para simplificar se omiten los estados físicos de reactivos y productos.) Los tres elementos (K, Cl y O) aparecen sólo una vez en cada lado de la ecuación, pero únicamente el K y el Cl tienen igual número de átomos en ambos lados de la ecuación. Así, $KClO_3$ y KCl deben tener el mismo coeficiente. El siguiente paso consiste en lograr que el número de átomos de O sea igual en ambos lados de la ecuación. Debido a que hay tres átomos de O del lado izquierdo y dos del lado derecho de la ecuación, estos átomos se igualan colocando un 2 a la izquierda del $KClO_3$ y un 3 a la izquierda del O_2.



$$2KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O_2$$

Por último, se igualan los átomos de K y Cl colocando un 2 a la izquierda del KCl:

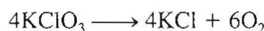


$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \qquad (3.3)$$

Como verificación final, se puede hacer una hoja de balance para reactivos y productos en donde los números entre paréntesis indican el número de átomos de cada elemento:

Reactivos	Productos
K (2)	K (2)
Cl (2)	Cl (2)
O (6)	O (6)

Observe que el balance de esta ecuación también se puede efectuar con coeficientes que sean múltiplos de 2 (para $KClO_3$), 2 (para KCl) y 3 (para O_2); por ejemplo,



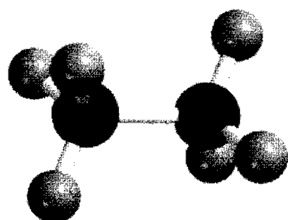
$$4KClO_3 \longrightarrow 4KCl + 6O_2$$

Sin embargo, para el balance de una ecuación se utiliza el conjunto de coeficientes de números enteros *más sencillo*. La ecuación (3.3) satisface este convenio.

Ahora considere la combustión (es decir, el quemado) del etano (C_2H_6), componente del gas natural, con el oxígeno del aire, lo que produce dióxido de carbono (CO_2) y agua. La ecuación sin balancear es

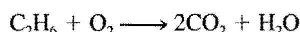


$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$



C_2H_6

Se observa que para ninguno de los elementos (C, H y O) se tiene igual número de átomos en ambos lados de la ecuación. Además, el C y el H aparecen una sola vez en cada lado de la ecuación; el O aparece en dos compuestos del lado derecho (CO_2 y H_2O). Para igualar los átomos de C, se coloca un 2 a la izquierda del CO_2:



$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

Para igualar los átomos de H, se coloca un 3 a la izquierda del H_2O:



$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

En este punto, se han igualado los átomos de C y de H, pero no los átomos de O porque hay siete átomos de este elemento a la derecha de la ecuación y únicamente dos del lado izquierdo. Esta desigualdad de átomos de O se puede eliminar escribiendo $\frac{7}{2}$ antes del O_2, del lado izquierdo:

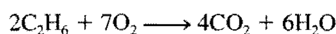


$$C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

La "lógica" de utilizar $\frac{7}{2}$ como coeficiente es que había siete átomos de oxígeno en el lado derecho de la ecuación, pero únicamente un par de átomos de oxígeno (O_2) del lado izquierdo. Para igualarlos se pregunta cuántos *pares* de átomos de oxígeno se necesitan para igualar los siete átomos de oxígeno. De la misma manera que 3.5 pares de zapatos es igual a siete zapatos, $\frac{7}{2}$ de moléculas de O_2 es igual a 7 átomos de O. La siguiente tabla muestra la ecuación ya balanceada:

Reactivos	Productos
C (2)	C (2)
H (6)	H (6)
O (7)	O (7)

Sin embargo, en general, se prefiere expresar los coeficientes con números enteros en lugar de fraccionarios. Como consecuencia, se multiplica toda la ecuación por 2 para convertir $\frac{7}{2}$ en 7:



$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

La tabla final es

Reactivos	Productos
C (4)	C (4)
H (12)	H (12)
O (14)	O (14)

Observe que los coeficientes utilizados para hacer el balance de la última ecuación constituyen el conjunto de números enteros más pequeño posible.

En el ejemplo 3.12 continúa aplicándose el procedimiento para el balance de ecuaciones químicas.

Ejemplo 3.12 Cuando el aluminio metálico se expone al aire, se forma en su superficie una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3). Esta capa evita que siga reaccionando el aluminio con el oxígeno; ésta es la razón por la cual no sufren corrosión los envases de aluminio que se utilizan en las bebidas. [En el caso del hierro, la herrumbre, u óxido de hierro(III), que se forma es demasiado porosa para proteger al hierro metálico que queda debajo, por lo que continúa la corrosión.] Escriba una ecuación balanceada para la formación del Al_2O_3.

Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento descrito en la página 84. La ecuación sin balancear es



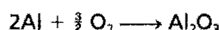
$$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Se observa que tanto el Al como el O aparecen una sola vez en cada lado de la ecuación, pero con distinto número de átomos. Para hacer el balance de los átomos de Al, se coloca un 2 a la izquierda del Al:



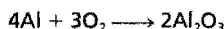
$$2Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Hay dos átomos de O en el lado izquierdo y tres átomos de O en el lado derecho de la ecuación. Esta desigualdad de átomos de O puede eliminarse escribiendo $\frac{3}{2}$ antes del O_2 en el lado izquierdo de la ecuación.



$$2Al + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Como en el caso del etano que se mostró antes, se multiplica toda la ecuación por 2 para transformar $\frac{3}{2}$ en 3



$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

La tabla final es

Reactivos	Productos
Al (4)	Al (4)
O (6)	O (6)

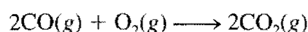
Problemas similares: 3.57, 3.58.

Ejercicio Efectúe el balance de la ecuación que representa la reacción entre el óxido de hierro(III), Fe_2O_3, y el monóxido de carbono (CO) para formar hierro (Fe) y dióxido de carbono (CO_2).

3.8 Cantidades de reactivos y productos

Una pregunta básica que se plantea en el laboratorio y en la industria química es: "¿qué cantidad de producto se obtendrá a partir de cantidades específicas de las materias primas (reactivos)?". O bien, en algunos casos la pregunta se plantea de manera inversa: "¿qué cantidad de materia prima se debe utilizar para obtener una cantidad específica del producto?". Para interpretar una reacción en forma cuantitativa es necesario aplicar el conocimiento de las masas molares y el concepto de mol. La ***estequiometría*** es *el estudio cuantitativo de reactivos y productos en una reacción química.*

Independientemente de que las unidades utilizadas para los reactivos (o productos) sean moles, gramos, litros (para los gases) u otras unidades, para calcular la cantidad de producto formado en una ecuación se utilizan moles. Este método se denomina ***método del mol***, que significa que *los coeficientes estequiométricos en una reacción química se pueden interpretar como el número de moles de cada sustancia.* Por ejemplo, la combustión del monóxido de carbono en el aire produce dióxido de carbono:



$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

Para los cálculos estequiométricos esta ecuación puede leerse como: "2 moles de monóxido de carbono gaseoso se combinan con 1 mol de oxígeno gaseoso para formar 2 moles de dióxido de carbono gaseoso".

El método del mol consta de los siguientes pasos:

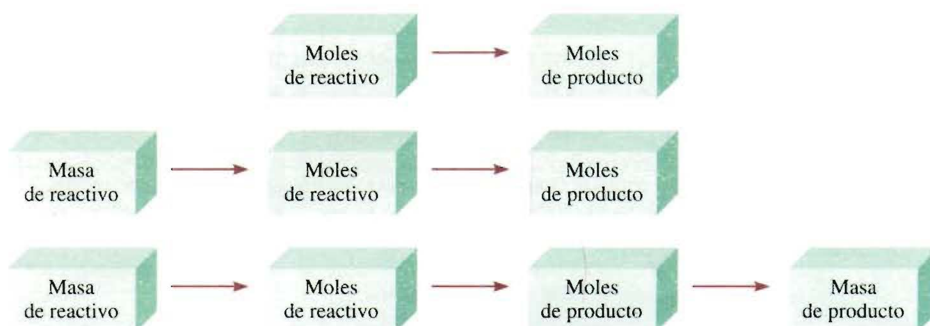


FIGURA 3.7 *Tres tipos de cálculos estequiométricos basados en el método del mol.*

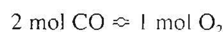


1. Escriba las fórmulas correctas para todos los reactivos y productos y haga el balance de la ecuación resultante.
2. Convierta en moles las cantidades de algunas o de todas las sustancias conocidas (generalmente, los reactivos).
3. Utilice los coeficientes de la ecuación balanceada para calcular el número de moles de las cantidades buscadas o desconocidas (generalmente los productos) en el problema.
4. Utilizando los números calculados de moles y las masas molares convierta las cantidades desconocidas en las unidades que se requieran (generalmente en gramos).
5. Verifique que la respuesta sea razonable en términos físicos.

El paso 1 es un requisito previo para cualquier cálculo estequiométrico. Se debe conocer la identidad de los reactivos y de los productos, y sus relaciones de masa deben considerar la ley de la conservación de la masa (es decir, se debe tener una ecuación balanceada). El paso 2 es el punto crítico para convertir los gramos (u otras unidades) de las sustancias en número de moles. Esta conversión permite analizar la reacción real sólo en términos de moles.

Para completar el paso 3, es necesario balancear la ecuación, lo que ya se hizo en el paso 1. El punto clave aquí es que en una ecuación balanceada, los coeficientes indican la relación en la cual las moles de una sustancia reaccionan o forman moles de otra sustancia. El paso 4 es semejante al paso 2, excepto que ahora se refiere a las cantidades buscadas en el problema. El paso 5 con frecuencia se subestima, pero es muy importante. En la figura 3.7 se muestran tres tipos de cálculos estequiométricos comunes.

En la estequiometría se utiliza el símbolo ≏, que significa "estequiométricamente equivalente a" o simplemente "equivalente a". En la ecuación balanceada para la formación de dióxido de carbono, 2 moles de CO reaccionan con 1 mol de O_2, por lo que 2 moles de CO son equivalentes a 1 mol de O_2:

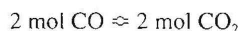


$$2 \text{ mol CO} \doteqdot 1 \text{ mol } O_2$$

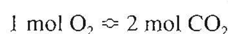
En términos del método del factor unitario, se escribe como:

$$\frac{2 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol } O_2} = 1 \qquad \text{o} \qquad \frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol CO}} = 1$$

De la misma manera, debido a que 2 moles de CO (o 1 mol de O_2) producen 2 moles de CO_2, se puede decir que 2 moles de CO (o 1 mol de O_2) son equivalentes a 2 moles de CO_2:



$$2 \text{ mol CO} \doteqdot 2 \text{ mol } CO_2$$



$$1 \text{ mol } O_2 \doteqdot 2 \text{ mol } CO_2$$

Los siguientes ejemplos muestran el uso del método de los cinco pasos para resolver algunos problemas estequiométricos comunes.



El litio reacciona con el agua para formar hidrógeno gaseoso.

Ejemplo 3.13 Todos los metales alcalinos reaccionan con agua para formar hidrógeno gaseoso y el hidróxido del metal alcalino correspondiente. Una reacción común es la que ocurre entre el litio y el agua:



$$2Li(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2LiOH(ac) + H_2(g)$$

a) ¿Cuántas moles de H_2 se formarán al completarse la reacción de 6.23 moles de Li con agua? *b)* ¿Cuántos gramos de H_2 se formarán al completarse la reacción de 80.57 g de Li con agua?

Razonamiento y solución Se siguen los pasos de la página 88

a)

Paso 1: La ecuación balanceada la proporciona el problema.

Paso 2: No es necesario hacer ninguna conversión porque la cantidad de la materia prima, Li, está dada en moles.

Paso 3: Puesto que 2 moles de Li producen 1 mol de H_2, o 2 moles de Li $\Leftrightarrow$ 1 mol de H_2, las moles de H_2 que se forman se calculan como sigue:

$$\begin{aligned}\text{moles de } H_2 \text{ producido} &= 6.23 \cancel{\text{ mol Li}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \cancel{\text{ mol Li}}}\\ &= 3.12 \text{ mol } H_2\end{aligned}$$

Paso 4: Este paso no se requiere.

Paso 5: Se empieza con 6.23 moles de Li y se producen 3.12 moles de H_2. Como 2 moles de Li producen 1 mol de H_2, 3.12 moles es una cantidad razonable.

b)

Paso 1: La reacción es la misma que en el inciso a).

Paso 2: El número de moles de Li está dado por

$$\text{moles de Li} = 80.57 \cancel{\text{ g Li}} \times \frac{1 \text{ mol Li}}{6.941 \cancel{\text{ g Li}}} = 11.61 \text{ mol Li}$$

Paso 3: Debido a que 2 moles de Li producen 1 mol de H_2, o 2 moles de Li $\Leftrightarrow$ 1 mol de H_2, el número de moles de H_2 se calcula como sigue:

$$\text{moles de } H_2 \text{ producido} = 11.61 \cancel{\text{ mol Li}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \cancel{\text{ mol Li}}} = 5.805 \text{ mol } H_2$$

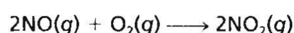
Paso 4: A partir de la masa molar del H_2 (2.016 g), se calcula la masa de H_2 producido:

$$\text{masa de } H_2 \text{ producido} = 5.805 \cancel{\text{ mol } H_2} \times \frac{2.016 \text{ g } H_2}{1 \cancel{\text{ mol } H_2}} = 11.70 \text{ g } H_2$$

Paso 5: Debido a que la masa molar del H_2 es menor que la del Li, y se necesitan dos moles de Li para formar un mol de H_2, se espera que la respuesta sea menor que 80.57 g.

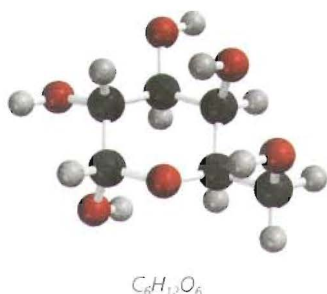
Problemas similares: 3.61, 3.62.

Ejercicio La reacción entre el óxido nítrico (NO) y oxígeno para formar dióxido de nitrógeno (NO_2) es un paso determinante para la formación del esmog fotoquímico:



$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

a) ¿Cuántas moles de NO_2 se formarán por la reacción completa de 0.254 mol de O_2?
b) ¿Cuántos gramos de NO_2 se formarán por la reacción completa de 1.44 g de NO?



$C_6H_{12}O_6$

Una vez que se ha adquirido la suficiente práctica, es conveniente combinar los pasos 2, 3 y 4 en una sola ecuación, como se muestra en el ejemplo siguiente:

Ejemplo 3.14 Los alimentos que se ingieren son degradados, o desdoblados, en el cuerpo para proporcionar la energía necesaria para el crecimiento y para otras funciones. Una ecuación general global para este complicado proceso representa la degradación de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O):



$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Si una persona consume 856 g de $C_6H_{12}O_6$ durante cierto periodo, ¿cuál es la masa de CO_2 producida?

Razonamiento y solución Se siguen los pasos de la página 88.

Paso 1: Se proporciona la ecuación balanceada.

Pasos 2, 3 y 4: A partir de la ecuación balanceada se puede ver que 1 mol de $C_6H_{12}O_6 \simeq$ 6 moles de CO_2. Las masas molares de $C_6H_{12}O_6$ y CO_2 son 180.2 g y 44.01 g, respectivamente. Todos estos datos se combinan en una ecuación:

$$\text{masa de } CO_2 \text{ producido} = 856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \times \frac{6 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

Paso 5: Debido a que un mol de $C_6H_{12}O_6$ produce seis moles de CO_2 y la masa molar de $C_6H_{12}O_6$ es cuatro veces mayor que la de CO_2, se espera que la masa de CO_2 formado sea mayor que 856 g. Por tanto, la respuesta es razonable.

Problema similar: 3.66.

Ejercicio El metanol (CH_3OH) se quema en aire de acuerdo con la ecuación



$$2CH_3OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Si se utilizan 209 g de metanol en un proceso de combustión, ¿cuál es la masa de H_2O producida?

3.9 Reactivo limitante



Reactivo limitante

Cuando un químico efectúa una reacción, generalmente los reactivos no están presentes en las ***cantidades estequiométricas*** exactas, es decir, *en las proporciones que indica la ecuación balanceada.* Como consecuencia, algunos reactivos se consumen mientras que parte de otros se recuperan al finalizar la reacción. *El reactivo que se consume primero en la reacción* recibe el nombre de ***reactivo limitante***, ya que la máxima cantidad de producto que se forma depende de la cantidad de este reactivo que había originalmente (figura 3.8). Cuando este reactivo se consume, no se puede formar más producto. Los ***reactivos en exceso*** son *los reactivos presentes en mayor cantidad que la necesaria para reaccionar con la cantidad de reactivo limitante.*

El concepto de reactivo limitante es análogo a la relación entre hombres y mujeres en un salón de baile de un club. Si hay 14 hombres y sólo 9 mujeres, únicamente se podrán completar 9 parejas mujer/hombre. Cinco hombres se quedarán sin pareja. Así, el número de mujeres *limita* el número de hombres que podrán bailar y hay un *exceso* de hombres.

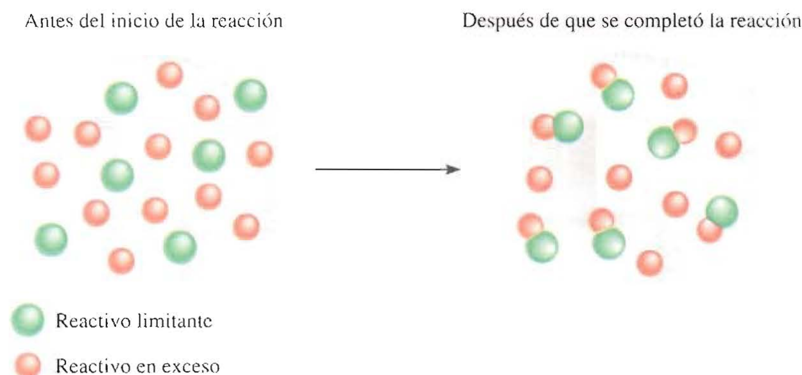
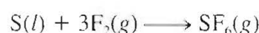


FIGURA 3.8 *El reactivo limitante se consume completamente en una reacción. Al inicio de la reacción había 6 esferas verdes y 12 esferas rojas. Al finalizar, todas las esferas verdes han reaccionado y quedan 6 esferas rojas. Cada esfera representa un átomo o una molécula.*

El hexafluoruro de azufre (SF_6) es un compuesto incoloro, inodoro y muy estable. Se produce mediante la combustión del azufre en atmósfera de flúor:

El SF_6 se utiliza como aislante gaseoso en la industria electrónica y como aislante térmico en ventanas con triple vidrio.



$$S(l) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$$

Esta ecuación indica que 1 mol de S reacciona con 3 moles de F_2 para formar 1 mol de SF_6. Suponga que se agregan 4 moles de S a 20 moles de F_2. Puesto que 1 mol de S $\simeq$ 3 moles de F_2, el número de moles de F_2 que se necesita para reaccionar con 4 moles de S es:

$$4\ \text{mol S} \times \frac{3\ \text{mol } F_2}{1\ \text{mol S}} = 12\ \text{mol } F_2$$

Pero hay 20 moles de F_2 disponibles, más de lo que se necesita para que reaccione completamente el S. Por tanto, el S es el reactivo limitante y el F_2 el reactivo en exceso. La cantidad de SF_6 formado depende sólo de cuánto S estaba presente al inicio.

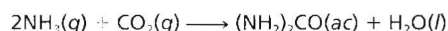
De manera alternativa, se puede determinar el reactivo limitante calculando el número de moles de S que se necesita para reaccionar con 20 moles de F_2. En este caso se escribe

$$20\ \text{mol } F_2 \times \frac{1\ \text{mol S}}{3\ \text{mol } F_2} = 6.7\ \text{mol S}$$

Debido a que sólo hay 4 moles de S presentes, se llega a la misma conclusión de que el S es el reactivo limitante y el F_2 el reactivo en exceso.

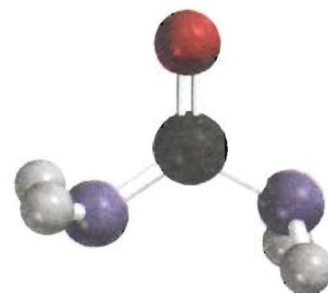
En los cálculos estequiométricos en los que hay un reactivo limitante, el primer paso consiste en determinar cuál de los reactivos es el reactivo limitante. Una vez que se ha identificado éste, el resto del problema se puede resolver como se estudió en la sección 3.8. En el siguiente ejemplo se muestra este procedimiento. No se incluirá el paso 5 en los cálculos, pero siempre se debe analizar si es razonable *cualquier* cálculo químico.

Ejemplo 3.15 La urea $[(NH_2)_2CO]$ se prepara por la reacción del amoniaco con dióxido de carbono:



$$2NH_3(g) + CO_2(g) \longrightarrow (NH_2)_2CO(ac) + H_2O(l)$$

En un proceso se hacen reaccionar 637.2 g de NH_3 con 1 142 g de CO_2. *a)* ¿Cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante? *b)* Calcule la masa de $(NH_2)_2CO$ que se formará. *c)* ¿Cuánto del reactivo en exceso (en gramos) quedará sin reaccionar al finalizar la reacción?



$(NH_2)_2CO$

Razonamiento y solución *a)* Debido a que no se puede saber, por simple inspección, cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante, primero se deben convertir las masas en número de moles. Las masas molares de NH_3 y CO_2 son 17.03 g y 44.01 g, respectivamente. Entonces

$$\text{moles de } NH_3 = 637.2 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17.03 \text{ g } NH_3}$$
$$= 37.42 \text{ mol } NH_3$$
$$\text{moles de } CO_2 = 1\,142 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2}$$
$$= 25.95 \text{ mol } CO_2$$

A partir del balance de la ecuación se observa que 2 moles de $NH_3 \simeq 1$ mol de CO_2; por tanto, el número de moles de NH_3 que se necesita para reaccionar con 25.95 moles de CO_2 está dado por

$$25.95 \text{ mol } CO_2 \times \frac{2 \text{ mol } NH_3}{1 \text{ mol } CO_2} = 51.90 \text{ mol } NH_3$$

Debido a que únicamente hay 37.42 moles de NH_3 presentes y no son suficientes para que reaccione completamente el CO_2, el NH_3 debe ser el reactivo limitante y el CO_2 el reactivo en exceso.

b) La cantidad de $(NH_2)_2CO$ producida se determina con la cantidad de reactivo limitante presente. Así, se escribe

$$\text{masa de } (NH_2)_2CO = 37.42 \text{ mol } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{2 \text{ mol } NH_3}$$
$$\times \frac{60.06 \text{ g } (NH_2)_2CO}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO} = 1\,124 \text{ g } (NH_2)_2CO$$

c) El número de moles de reactivo en exceso (CO_2) sin reaccionar es

$$25.95 \text{ mol } CO_2 - \left(37.42 \text{ mol } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol } NH_3}\right) = 7.24 \text{ mol } CO_2$$

y

$$\text{masa de } CO_2 \text{ recuperado} = 7.24 \text{ mol } CO_2 \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$
$$= 319 \text{ g } CO_2$$

Problema similar: 3.78.

Ejercicio La reacción entre el aluminio y el óxido de hierro(III) puede producir temperaturas cercanas a los 3 000°C, lo que se utiliza para soldar metales:



$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

En un proceso se hicieron reaccionar 124 g de Al con 601 g de Fe_2O_3. *a)* Calcule la masa (en gramos) de Al_2O_3 que se formó. *b)* ¿Qué cantidad de reactivo en exceso se recuperó al completarse la reacción?

En el ejemplo 3.15 se observa un punto importante. En la práctica, los químicos por lo común eligen el reactivo más costoso como reactivo limitante de manera que, en la reacción, se consuma todo o la mayor parte. En la síntesis de urea, el NH_3 siempre es el reactivo limitante porque es mucho más costoso que el CO_2.

3.10 Rendimiento de reacción

La cantidad de reactivo limitante presente al inicio de una reacción determina el ***rendimiento teórico*** de la reacción, es decir, *la cantidad de producto que se obtendrá si reacciona todo el reactivo limitante.* Por tanto, el rendimiento teórico es el rendimiento *máximo* que se puede obtener, que se calcula a partir de la ecuación balanceada. En la práctica, el ***rendimiento real***, o bien *la cantidad de producto que se obtiene en una reacción*, casi siempre es menor que el rendimiento teórico. Existen muchas razones para explicar la diferencia entre el rendimiento real y el teórico. Por ejemplo, muchas reacciones son reversibles, por lo que no proceden en un 100% de izquierda a derecha. Aun cuando la reacción se complete en un 100%, resulta difícil recuperar todo el producto del medio de reacción (por ejemplo, de una disolución acuosa). Algunas reacciones son complicadas, en el sentido de que los productos formados pueden seguir reaccionando entre sí o con los reactivos, para formar todavía otros productos. Estas reacciones adicionales reducen el rendimiento de la primera reacción.

Para determinar la eficiencia de una reacción específica, los químicos utilizan el término ***rendimiento porcentual***, que describe *la proporción del rendimiento real con respecto al rendimiento teórico.* Se calcula como sigue:

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad (3.4)$$

El intervalo del porcentaje del rendimiento puede fluctuar desde 1% hasta 100%. Los químicos siempre buscan aumentar el porcentaje de rendimiento de las reacciones. Entre los factores que pueden afectar el porcentaje del rendimiento se encuentran la temperatura y la presión. Sus efectos se estudiarán más adelante.

En el ejemplo 3.16 se muestra el cálculo del rendimiento de un proceso industrial.

Ejemplo 3.16 El titanio es un metal fuerte, ligero y resistente a la corrosión, que se utiliza en la construcción de naves espaciales, aviones, motores para aviones y armazones de bicicletas. Se obtiene por la reacción de cloruro de titanio(IV) con magnesio fundido entre 950 y 1 150°C:



$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

En cierta operación industrial, se hacen reaccionar 3.54×10^7 g de $TiCl_4$ con 1.13×10^7 g de Mg. *a)* Calcule el rendimiento teórico de Ti en gramos. *b)* Calcule el porcentaje del rendimiento si en realidad se obtienen 7.91×10^6 g de Ti.



El armazón de esta bicicleta está hecho de titanio.

Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento que se empleó en el problema 3.15, para determinar cuál es el reactivo limitante. Esta determinación permitirá calcular el rendimiento teórico. El porcentaje del rendimiento se puede obtener mediante la aplicación de la ecuación (3.4).

a) Primero se calcula el número de moles de $TiCl_4$ y de Mg inicialmente presentes:

$$\text{moles de } TiCl_4 = 3.54 \times 10^7 \text{ g } TiCl_4 \times \frac{1 \text{ mol } TiCl_4}{189.7 \text{ g } TiCl_4} = 1.87 \times 10^5 \text{ mol } TiCl_4$$

$$\text{moles de Mg} = 1.13 \times 10^7 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24.31 \text{ g Mg}} = 4.65 \times 10^5 \text{ mol Mg}$$

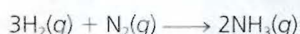
A continuación, se determina cuál de las dos sustancias es el reactivo limitante. A partir de la ecuación balanceada se observa que 1 mol de $TiCl_4 \simeq 2$ moles de Mg; por tanto, el número de moles de Mg necesario para reaccionar con 1.87×10^5 moles de $TiCl_4$ es

La química en acción

Fertilizantes químicos

Alimentar a la población mundial, en acelerado crecimiento, demanda de los granjeros la producción de mejores y más abundantes cosechas. Cada año se agregan a los suelos cientos de millones de toneladas de fertilizantes químicos para aumentar la calidad y el rendimiento de las cosechas. Además de dióxido de carbono y agua, las plantas necesitan por lo menos seis elementos para tener un crecimiento satisfactorio. Estos elementos son N, P, K, Ca, S y Mg. La preparación y las propiedades de algunos fertilizantes que contienen nitrógeno y fósforo ejemplifica algunos de los principios introducidos en este capítulo.

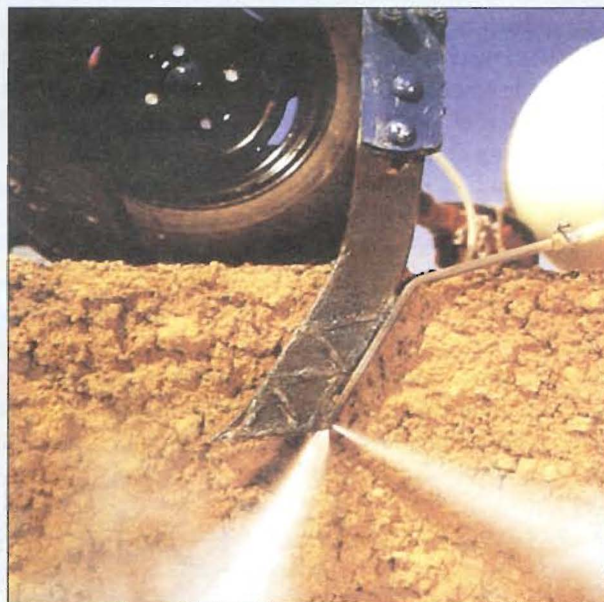
Los fertilizantes nitrogenados contienen sales de nitrato (NO_3^-), sales de amonio (NH_4^+) y otros compuestos. Las plantas pueden absorber nitrógeno directamente en forma de nitrato, pero las sales de amonio y el amoniaco (NH_3) se deben convertir primero en nitratos mediante la acción de las bacterias del suelo. La principal materia prima para los fertilizantes nitrogenados es el amoniaco, que se obtiene por la reacción entre hidrógeno y nitrógeno:



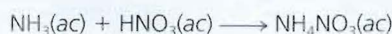
$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

(Esta reacción se analizará de manera detallada en los capítulos 13 y 14.) En forma líquida, el amoniaco se puede inyectar directamente en el suelo.

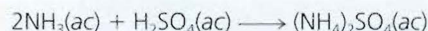
De manera alternativa, el amoniaco se puede convertir en nitrato de amonio, NH_4NO_3, sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, o hidrógeno fosfato de amonio, $(NH_4)_2HPO_4$, por medio de las siguientes reacciones ácido-base:



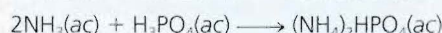
Aplicación de amoniaco líquido al suelo, antes de sembrar.



$$NH_3(ac) + HNO_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$



$$2NH_3(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$



$$2NH_3(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4(ac)$$

Otro método para obtener sulfato de amonio requiere de dos pasos:

$$1.87 \times 10^5 \text{ mol TiCl}_4 \times \frac{2 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol TiCl}_4} = 3.74 \times 10^5 \text{ mol Mg}$$

Puesto que están presentes 4.65×10^5 moles de Mg, más de lo necesario para reaccionar con la cantidad de $TiCl_4$ que se tiene, el Mg debe ser el reactivo en exceso y el $TiCl_4$, el reactivo limitante.

La ecuación muestra que 1 mol de $TiCl_4$ ⇔ 1 mol de Ti; por tanto la masa teórica de Ti que se forma es

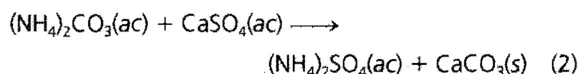
$$3.54 \times 10^7 \text{ g TiCl}_4 \times \frac{1 \text{ mol TiCl}_4}{189.7 \text{ g TiCl}_4} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{1 \text{ mol TiCl}_4} \times \frac{47.88 \text{ g Ti}}{1 \text{ mol Ti}} = 8.93 \times 10^6 \text{ g Ti}$$

b) Para calcular el porcentaje dede la ecuación rendimiento se escribe

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\%$$



$$2NH_3(ac) + CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow (NH_4)_2CO_3(ac) \quad (1)$$



$$(NH_4)_2CO_3(ac) + CaSO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac) + CaCO_3(s) \quad (2)$$

Este procedimiento es adecuado porque las materias primas, dióxido de carbono y sulfato de calcio, son menos costosas que el ácido sulfúrico. Para aumentar el rendimiento, se hace que el amoniaco sea el reactivo limitante en la reacción (1) y, el carbonato de amonio, en la reacción (2).

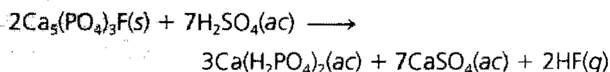
En la siguiente tabla se muestra la composición porcentual en masa de nitrógeno de algunos fertilizantes comunes. La preparación de urea se estudió en el ejemplo 3.15.

Composición porcentual en masa, de nitrógeno, en cinco fertilizantes comunes

Fertilizante	% de N en masa
NH_3	82.4
NH_4NO_3	35.0
$(NH_4)_2SO_4$	21.2
$(NH_4)_2HPO_4$	21.2
$(NH_2)_2CO$	46.7

Hay varios factores que influyen en la elección de un fertilizante sobre otros: 1) el costo de las materias primas necesarias para la obtención del fertilizante; 2) la facilidad de almacenamiento, transporte y empleo; 3) la composición porcentual en masa del elemento que se desea y 4) adaptabilidad del compuesto, es decir, si el compuesto es soluble en agua y si puede ser absorbido rápidamente por las plantas. Al considerar todos estos factores, se encuentra que el NH_4NO_3 es el fertilizante nitrogenado más importante en el mundo, a pesar de que el amoniaco tiene mayor porcentaje de nitrógeno en masa.

Los fertilizantes fosfatados provienen de una roca fosfórica llamada *fluorapatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$. La fluorapatita es insoluble en agua, por lo que primero debe convertirse en dihidrógeno fosfato de calcio $[Ca(H_2PO_4)_2]$, que es soluble en agua:



$$2Ca_5(PO_4)_3F(s) + 7H_2SO_4(ac) \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2(ac) + 7CaSO_4(ac) + 2HF(g)$$

Para lograr el máximo rendimiento, se hace que la fluorapatita sea el reactivo limitante en esta reacción.

Todas las reacciones que se estudiaron para la preparación de fertilizantes parecen relativamente sencillas; sin embargo, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar su rendimiento cambiando algunas condiciones como temperatura, presión, entre otras. Por lo general, los químicos industriales primero producen las reacciones prometedoras en el laboratorio y después las prueban en una planta piloto antes de aplicarlas en forma masiva.

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{7.91 \times 10^6 \text{ g}}{8.93 \times 10^6 \text{ g}} \times 100\% = 88.6\%$$

Problemas similares: 3.81, 3.82.

Ejercicio En la industria, el vanadio metálico, que se utiliza en aleaciones de acero, se puede obtener al hacer reaccionar óxido de vanadio(V) con calcio a temperaturas elevadas:



$$5Ca + V_2O_5 \longrightarrow 5CaO + 2V$$

En un proceso reaccionan 1.54×10^3 g de V_2O_5 con 1.96×10^3 g de Ca. *a)* Calcule el rendimiento teórico de V. *b)* Calcule el porcentaje de rendimiento si se obtienen 803 g de V.

Por lo general, en los procesos industriales se obtienen grandes cantidades de productos (miles o millones de toneladas). Por esta razón, incluso un pequeño aumento en

el rendimiento puede reducir en forma significativa los costos de producción. Un caso concreto es la manufactura de fertilizantes químicos, analizado en la sección La química en acción.

Ecuaciones clave

$$\text{composición porcentual de un elemento} = \frac{n \times \text{masa molar del elemento}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\% \qquad (3.1)$$

$$\%\ \text{de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad (3.4)$$

Resumen de hechos y conceptos

1. Las masas atómicas se miden en unidades de masa atómica (uma), una unidad relativa que se basa en un valor exactamente de 12 para el isótopo carbono-12. La masa atómica dada para los átomos de un elemento particular, por lo general, es el promedio de la distribución de los isótopos naturales de ese elemento. La masa molecular de una molécula es la suma de las masas atómicas de los átomos que la constituyen. Tanto la masa atómica como la masa molecular se pueden determinar con exactitud con un espectróme-tro de masas.
2. Un mol es el número de Avogadro (6.022×10^{23}) de átomos, moléculas u otras partículas. La masa molar (en gramos) de un elemento o de un compuesto es numéricamente igual a su masa en unidades de masa atómica (uma) y contiene el número de Avogadro de átomos (en el caso de los elementos), de moléculas o de unidades de fórmula simples (en el caso de compuestos iónicos).
3. La composición porcentual en masa de un compuesto es el porcentaje en masa de cada elemento presente. Si se conoce la composición porcentual en masa de un compuesto, es posible deducir su fórmula empírica, y su fórmula molecular, si se conoce su masa molar aproximada.
4. Los cambios químicos, llamados reacciones químicas, se representan mediante ecuaciones químicas. Las sustancias que experimentan un cambio, los reactivos, se escriben del lado izquierdo y las sustancias que se forman, los productos, aparecen del lado derecho de la flecha. Las ecuaciones químicas deben estar balanceadas, de acuerdo con la ley de la conservación de la masa. El número de átomos de cada tipo de elemento en los reactivos y en los productos debe ser el mismo.
5. La estequiometría es el estudio cuantitativo de los productos y reactivos en una reacción química. Los cálculos estequiométricos se realizan de manera óptima expresando, tanto las cantidades conocidas como las desconocidas, en términos de moles y después, si es necesario, se convierten en otras unidades. Un reactivo limitante es el reactivo que está presente en la menor cantidad estequiométrica; limita la cantidad de producto que se puede formar. La cantidad de producto que se obtiene en una reacción (rendimiento real) puede ser menor que la máxima cantidad posible (rendimiento teórico). La relación de los dos se expresa como porcentaje de rendimiento.

Palabras clave

Preguntas y problemas

Masa atómica

Preguntas de repaso

3.1 ¿Qué es una unidad de masa atómica? ¿Por qué es necesaria la introducción de dicha unidad?

3.2 ¿Cuál es la masa (en uma) del átomo de carbono-12? ¿Por qué la masa del carbono aparece como 12.01 uma en la tabla periódica de la portada interior de este libro?

3.3 Explique, claramente, el significado del enunciado "la masa atómica del oro es 197.0 uma".

3.4 ¿Qué información se necesita para calcular la masa atómica promedio de un elemento?

Problemas

3.5 Las masas atómicas de $^{35}_{17}Cl$ (75.53%) y $^{37}_{17}Cl$ (24.47%) son 34.968 uma y 36.956 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del cloro. Los porcentajes entre paréntesis indican la abundancia relativa.

3.6 Las masas atómicas de $^{6}_{3}Li$ y $^{7}_{3}Li$ son 6.0151 uma y 7.0160 uma, respectivamente. Calcule la abundancia natural de estos dos isótopos. La masa atómica promedio del Li es 6.941 uma.

3.7 ¿Cuál es la masa (en gramos) de 13.2 uma?

3.8 ¿Cuántas uma existen en 8.4 g?

Masa molar y número de Avogadro

Preguntas de repaso

3.9 Defina el término "mol". ¿Cuál es la unidad de mol en los cálculos? ¿Qué tiene en común el mol con el par, la docena y la gruesa? ¿Qué representa el número de Avogadro?

3.10 ¿Cuál es la masa molar de un átomo? ¿Cuáles son las unidades comúnmente utilizadas para masa molar?

Problemas

3.11 La población mundial es aproximadamente de 6.5 miles de millones. Suponga que cada persona sobre la Tierra participa en un proceso de contar partículas idénticas a una velocidad de dos partículas por segundo. ¿Cuántos años llevaría contar 6.0×10^{23} partículas? Suponga años de 365 días.

3.12 El grosor de una hoja de papel es 0.0036 pulgadas. Considere que cierto libro tiene el número de Avogadro de hojas; calcule el grosor de dicho libro en años-luz. (*Sugerencia:* Véase problema 1.47 para la definición de año-luz.)

3.13 ¿Cuántos átomos hay en 5.10 moles de azufre (S)?

3.14 ¿Cuántos moles de átomos de cobalto (Co) hay en 6.00×10^{9} (6 000 millones) de átomos de Co?

3.15 ¿Cuántos moles de átomos de calcio (Ca) hay en 77.4 g de Ca?

3.16 ¿Cuántos gramos de oro (Au) hay en 15.3 moles de Au?

3.17 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a)* Hg, *b)* Ne.

3.18 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a)* As, *b)* Ni

3.19 ¿Cuál es la masa en gramos de 1.00×10^{12} átomos de plomo (Pb)?

3.20 ¿Cuántos átomos están presentes en 3.14 g de cobre (Cu)?

3.21 ¿Cuál de las siguientes cantidades contiene más átomos: 1.10 g de átomos de hidrógeno o 14.7 g de átomos de cromo?

3.22 ¿Cuál de las siguientes cantidades tiene mayor masa: 2 átomos de plomo o 5.1×10^{-23} moles de helio.

Masa molecular

Problemas

3.23 Calcule la masa molecular (en uma) de cada una de las siguientes sustancias: *a)* CH_4, *b)* NO_2, *c)* SO_3, *d)* C_6H_6, *e)* NaI, *f)* K_2SO_4, *g)* $Ca_3(PO_4)_2$.

3.24 Calcule la masa molar de cada una de las siguientes sustancias: *a)* Li_2CO_3, *b)* CS_2, *c)* $CHCl_3$ (cloroformo), *d)* $C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico, o vitamina C), *e)* KNO_3, *f)* Mg_3N_2.

3.25 Calcule la masa molar de un compuesto si 0.372 moles de él tienen una masa de 152 g.

3.26 ¿Cuántas moléculas de etano (C_2H_6) están presentes en 0.334 g de C_2H_6?

3.27 Calcule el número de átomos de C, H y O en 1.50 g del azúcar glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

3.28 La urea [$(NH_2)_2CO$] se utiliza, entre otras cosas, como fertilizante. Calcule el número de átomos de N, C, O e H en 1.68×10^{4} g de urea.

3.29 Las feromonas son un tipo especial de compuestos secretadas por las hembras de muchas especies de insectos con el fin de atraer a los machos para aparearse. Una feromona tiene la fórmula molecular $C_{19}H_{38}O$. Normalmente, la cantidad de esta feromona secretada por un insecto hembra es alrededor de 1.0×10^{-12} g. ¿Cuántas moléculas hay en esta cantidad?

3.30 La densidad del agua es 1.00 g/mL a 4°C. ¿Cuántas moléculas de agua están presentes en 2.56 mL de agua a dicha temperatura?

Espectrometría de masas

Preguntas de repaso

3.31 Describa cómo funciona un espectrómetro de masas.

3.32 Describa cómo podría determinar la abundancia isotópica de un elemento a partir de su espectro de masas.

Problemas

3.33 El carbono tiene dos isótopos estables, $^{12}_{6}C$ y $^{13}_{6}C$ mientras que el flúor tiene sólo un isótopo estable, $^{19}_{9}F$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo CF_4^+? Suponga que dicho ion no se rompe en fragmentos más pequeños.

3.34 El hidrógeno tiene dos isótopos estables, $^{1}_{1}H$ y $^{2}_{1}H$, mientras que el azufre tiene cuatro isótopos estables, $^{32}_{16}S$, $^{33}_{16}S$, $^{34}_{16}S$ y $^{36}_{16}S$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo sulfuro de hidrógeno H_2S^+? Suponga que el ion no se descompone en fragmentos más pequeños.

Composición porcentual y fórmulas químicas

Preguntas de repaso

3.35 Utilice el amoniaco (NH_3) para explicar el significado de la composición porcentual en masa de un compuesto.

3.36 Describa cómo el conocimiento de la composición porcentual en masa de un compuesto desconocido puede ayudar a su identificación.

3.37 ¿Cuál es el significado de la palabra "empírica" en el término fórmula empírica?

3.38 Si se conoce la fórmula empírica de un compuesto, ¿cuál otra información adicional se necesita para determinar su fórmula molecular?

Problemas

3.39 El estaño (Sn) existe en la corteza terrestre como SnO_2. Calcule la composición porcentual en masa de Sn y de O en el SnO_2.

3.40 Durante muchos años se utilizó el cloroformo ($CHCl_3$) como anestésico de inhalación a pesar de ser también una sustancia tóxica que puede dañar el hígado, los riñones y el corazón. Calcule la composición porcentual en masa de este compuesto.

3.41 El alcohol cinámico se utiliza principalmente en perfumería, en especial en jabones y cosméticos. Su fórmula molecular es $C_9H_{10}O$. *a*) Calcule la composición porcentual en masa de C, H y O del alcohol cinámico. *b*) ¿Cuántas moléculas de alcohol cinámico están presentes en una muestra de 0.469 g?

3.42 Todas las sustancias que aparecen a continuación se utilizan como fertilizantes, que contribuyen a la nitrogenación del suelo. ¿Cuál de ellas representa una mejor fuente de nitrógeno, de acuerdo con su composición porcentual en masa?

a) Urea, $(NH_2)_2CO$
b) Nitrato de amonio, NH_4NO_3
c) Guanidina, $HNC(NH_2)_2$
d) Amoniaco, NH_3

3.43 La alicina es el compuesto responsable del olor característico del ajo. Un análisis de dicho compuesto muestra la siguiente composición porcentual en masa: C: 44.4%; H: 6.21%; S: 39.5%; O: 9.86%. Calcule su fórmula empírica. ¿Cuál es su fórmula molecular si su masa molar es alrededor de 162 g?

3.44 El peroxiacilnitrato (PAN) es uno de los componentes del esmog. Está formado por C, H, N y O. Determine la composición porcentual de oxígeno y la fórmula empírica, a partir de la siguiente composición porcentual en masa: 19.8% de C, 2.50 % de H y 11.6% de N.

3.45 La fórmula de la herrumbre se puede representar como Fe_2O_3. ¿Cuántas moles de Fe están presentes en 24.6 g del compuesto?

3.46 ¿Cuántos gramos de azufre (S) se necesitan para reaccionar completamente con 246 g de mercurio (Hg) para formar HgS?

3.47 Calcule la masa en gramos de yodo (I_2) que reaccionará completamente con 20.4 g de aluminio (Al) para formar yoduro de aluminio (AlI_3).

3.48 Frecuentemente se agrega fluoruro de estaño(II) (SnF_2) a los dentífricos como un ingrediente para evitar las caries. ¿Cuál es la masa de F en gramos que existe en 24.6 g de este compuesto?

3.49 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 2.1% de H, 65.3% de O y 32.6% de S, *b*) 20.2% de Al y 79.8% de Cl.

3.50 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 40.1% de C, 6.6% de H y 53.3% de O, *b*) 18.4% de C, 21.5% de N y 60.1% de K.

3.51 La masa molar de la cafeína es 194.19 g. ¿Cuál es la fórmula molecular de la cafeína, $C_4H_5N_2O$ o bien $C_8H_{10}N_4O_2$?

3.52 Se sospecha que el glutamato monosódico (MSG), saborizante de alimentos, es el causante del "síndrome del restaurante chino", ya que puede causar dolores de cabeza y del pecho. El MSG tiene la siguiente composición porcentual en masa: 35.51% de C, 4.77% de H, 37.85% de O, 8.29% de N y 13.60% de Na. Si su masa molar es 169 g, ¿cuál es su fórmula molecular?

Reacciones químicas y ecuaciones químicas

Preguntas de repaso

3.53 Utilice la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno para explicar los siguientes términos: reacción química, reactivo, producto.

3.54 ¿Cuál es la diferencia entre una reacción química y una ecuación química?

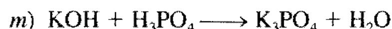
3.55 ¿Por qué se debe hacer el balance de una ecuación química? ¿Qué ley se obedece con este procedimiento?

3.56 Escriba los símbolos que se utilizan para representar un gas, un líquido, un sólido y la fase acuosa en las ecuaciones químicas.

Problemas

3.57 Haga el balance de las siguientes ecuaciones, utilizando el método descrito en la sección 3.7:

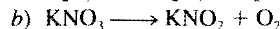
a) $C + O_2 \longrightarrow CO$
b) $CO + O_2 \longrightarrow CO_2$
c) $H_2 + Br_2 \longrightarrow HBr$
d) $K + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$
e) $Mg + O_2 \longrightarrow MgO$
f) $O_3 \longrightarrow O_2$
g) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$
h) $N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3$
i) $Zn + AgCl \longrightarrow ZnCl_2 + Ag$
j) $S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2$
k) $NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$
l) $Cl_2 + NaI \longrightarrow NaCl + I_2$

m)  $KOH + H_3PO_4 \longrightarrow K_3PO_4 + H_2O$

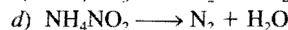
n)  $CH_4 + Br_2 \longrightarrow CBr_4 + HBr$

3.58 Haga el balance de las siguientes ecuaciones, utilizando el método descrito en la sección 3.7:

a)  $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + O_2$

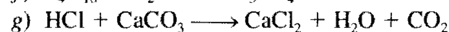
b)  $KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + O_2$

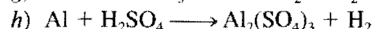
c)  $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + H_2O$

d)  $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$

e)  $NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

f)  $P_4O_{10} + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$

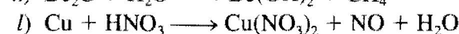
g)  $HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

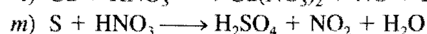
h)  $Al + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$

i)  $CO_2 + KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$

j)  $CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

k)  $Be_2C + H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + CH_4$

l)  $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

m)  $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$

n)  $NH_3 + CuO \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$

Cantidades de reactivos y productos

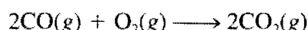
Preguntas de repaso

3.59 ¿En qué ley se basa la estequiometría? ¿Por qué es importante emplear ecuaciones balanceadas en la resolución de problemas estequiométricos?

3.60 Describa los pasos implicados en el método del mol.

Problemas

3.61 Considere la combustión del monóxido de carbono (CO) en oxígeno gaseoso:



$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

Si la reacción se inicia con 3.60 moles de CO, calcule el número de moles de CO_2 que se producen si hay suficiente oxígeno para reaccionar con todo el CO.

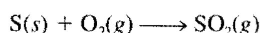
3.62 El tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) se puede preparar por calentamiento de Si en cloro gaseoso:



$$Si(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(l)$$

En una reacción se producen 0.507 mol de $SiCl_4$ ¿Cuántos moles de cloro molecular se utilizaron en la reacción?

3.63 La producción anual de dióxido de azufre, como resultado de la combustión de carbón, de combustibles fósiles, de los escapes de los automóviles y otras fuentes es, aproximadamente, de 26 millones de toneladas. La ecuación para la reacción es



$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

¿Qué cantidad de azufre, presente en los materiales originales, produce esta cantidad de SO_2?

3.64 Cuando se calienta el polvo para hornear (bicarbonato de sodio o hidrógeno carbonato de sodio, $NaHCO_3$) libera dióxido de carbono gaseoso, que es el responsable de que se esponjen las galletas, las donas y el pan. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la descomposición de dicho compuesto (uno de los productos es Na_2CO_3). *b*) Calcule la masa de $NaHCO_3$ que se requiere para producir 20.5 g de CO_2.

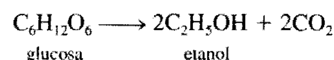
3.65 Cuando el cianuro de potasio (KCN) reacciona con ácidos, se desprende un gas venenoso, mortal, el cianuro de hidrógeno (HCN). La ecuación es la siguiente:



$$KCN(ac) + HCl(ac) \longrightarrow KCl(ac) + HCN(g)$$

Calcule la cantidad de HCN en gramos que se formará si una muestra de 0.140 g de KCN se trata con un exceso de HCl.

3.66 La fermentación es un proceso químico complejo que se utiliza en la manufactura de los vinos, en el que la glucosa se convierte en etanol y dióxido de carbono:



$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Si se empieza con 500.4 g de glucosa, ¿cuál es la máxima cantidad de etanol, en gramos y en litros, que se obtendrá por medio de este proceso? (Densidad del etanol = 0.789 g/mL.)

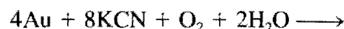
3.67 Cada unidad de sulfato de cobre(II) está asociada con cinco moléculas de agua en el compuesto cristalino sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Cuando este compuesto se calienta en aire por encima de 100°C pierde las moléculas de agua y también su color azul:



$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 5H_2O$$

Si restan 9.60 g de $CuSO_4$ después de calentar 15.01 g del compuesto azul, calcule el número de moles de H_2O que había originalmente en el compuesto.

3.68 Durante muchos años, la recuperación del oro, es decir, la separación del oro de otros materiales, implicó el uso de cianuro de potasio:





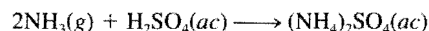
$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KAu(CN)_2 + 4KOH$$

¿Cuál es la mínima cantidad de KCN, en moles, que se necesita para extraer 29.0 g (alrededor de una onza) de oro?

3.69 La piedra caliza ($CaCO_3$) se descompone, por calentamiento, en cal viva (CaO) y dióxido de carbono. Calcule cuántos gramos de cal viva se pueden producir a partir de 1.0 kg de piedra caliza.

3.70 El óxido nitroso (N_2O) también se llama "gas hilarante". Se puede preparar por la descomposición térmica de nitrato de amonio (NH_4NO_3). El otro producto es agua. *a*) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. *b*) ¿Cuántos gramos de N_2O se formarán si se utilizan 0.46 mol de NH_4NO_3 para la reacción?

3.71 El fertilizante sulfato de amonio [$(NH_4)_2SO_4$] se prepara mediante la reacción entre amoniaco (NH_3) y ácido sulfúrico:



$$2NH_3(g) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$

¿Cuántos kg de NH_3 se necesitan para producir 1.00×10^5 kg de $(NH_4)_2SO_4$?

3.72 Un método común para la preparación de oxígeno gaseoso en el laboratorio utiliza la descomposición térmica de clorato de potasio ($KClO_3$). Suponiendo que la descomposición es completa, calcule el número de gramos de O_2 gaseoso que se obtendrá a partir de 46.0 g de $KClO_3$. (Los productos son KCl y O_2.)

Reactivo limitante

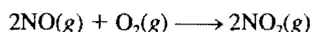
Preguntas de repaso

3.73 Defina reactivo limitante y reactivo en exceso. ¿Cuál es la importancia del reactivo limitante para la predicción de la cantidad de producto que se obtiene en una reacción? ¿Puede haber reactivo limitante en el caso de que sólo haya un reactivo presente?

3.74 Proporcione un ejemplo de la vida diaria que ejemplifique el concepto de reactivo limitante.

Problemas

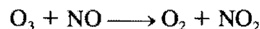
3.75 El óxido nítrico (NO) reacciona inmediatamente con el oxígeno gaseoso para formar dióxido de nitrógeno (NO_2), un gas café oscuro:



$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En un experimento se mezclaron 0.886 mol de NO con 0.503 mol de O_2. Calcule cuál de los dos reactivos es el limitante. Calcule también el número de moles de NO_2 producido.

3.76 La disminución del ozono (O_3) en la estratosfera ha sido tema de gran preocupación entre los científicos en los últimos años. Se cree que el ozono puede reaccionar con el óxido nítrico (NO) que proviene de las emisiones de los aviones de propulsión, a alturas elevadas. La reacción es



$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2$$

Si 0.740 g de O_3 reaccionan con 0.670 g de NO, ¿cuántos gramos de NO_2 se producirán? ¿Cuál compuesto es el reactivo limitante? Calcule el número de moles del reactivo en exceso que se recupera al finalizar la reacción.

3.77 El propano (C_3H_8) es un componente del gas natural y se utiliza para cocinar y para la calefacción doméstica. *a*) Haga el balance de la siguiente ecuación, que representa la combustión del propano en el aire:



$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

b) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se pueden producir por la combustión de 3.65 moles de propano? Suponga que el oxígeno es el reactivo en exceso en esta reacción.

3.78 Considere la reacción



$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Si reaccionan 0.86 mol de MnO_2 y 48.2 g de HCl, ¿cuál de los reactivos se consumirá primero? ¿Cuántos gramos de Cl_2 se producirán?

Rendimiento de reacción

Preguntas de repaso

3.79 ¿Por qué el rendimiento de una reacción está determinado únicamente por la cantidad de reactivo limitante?

3.80 ¿Por qué el rendimiento real de una reacción casi siempre es menor que el rendimiento teórico?

Problemas

3.81 El fluoruro de hidrógeno se utiliza en la manufactura de los freones (los cuales destruyen el ozono de la estratosfera) y en la producción de aluminio metálico. Se prepara por la reacción



$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

En un proceso, se tratan 6.00 kg de CaF_2 con un exceso de H_2SO_4 y se producen 2.86 kg de HF. Calcule el porcentaje de rendimiento de HF.

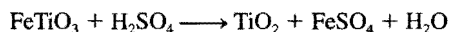
3.82 La nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) es un explosivo muy potente. Su descomposición se puede representar por



$$4C_3H_5N_3O_9 \longrightarrow 6N_2 + 12CO_2 + 10H_2O + O_2$$

Esta reacción genera una gran cantidad de calor y muchos productos gaseosos. La velocidad de formación de estos gases, así como su rápida expansión, es lo que causa la explosión. *a*) ¿Cuál es la máxima cantidad de O_2 en gramos que se obtendrá a partir de 2.00×10^2 g de nitroglicerina? *b*) Calcule el porcentaje de rendimiento de esta reacción si se encuentra que la cantidad de O_2 producida fue de 6.55 g.

3.83 El óxido de titanio(IV) (TiO_2) es una sustancia blanca que se produce por la reacción de ácido sulfúrico con el mineral ilmenita ($FeTiO_3$):



$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow TiO_2 + FeSO_4 + H_2O$$

Sus propiedades de opacidad y no toxicidad lo hacen una sustancia idónea para pigmentos de plásticos y pinturas. En un proceso, 8.00×10^3 kg de $FeTiO_3$ produjeron 3.67×10^3 kg de TiO_2. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de la reacción?

3.84 El etileno (C_2H_4), un importante reactivo químico industrial, se puede preparar calentando hexano (C_6H_{14}) a 800°C:



$$C_6H_{14} \longrightarrow C_2H_4 + \text{otros productos}$$

Si el rendimiento de la producción de etileno es 42.5%, ¿qué masa de hexano se debe utilizar para producir 481 g de etileno?

Problemas adicionales

3.85 El ácido nítrico se produce industrialmente mediante el proceso de Ostwald, se representa con las siguientes ecuaciones:


$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac) + HNO_2(ac)$$

¿Qué masa de NH_3 (en g) se debe utilizar para producir 1.00 tonelada de HNO_3 de acuerdo con el procedimiento anterior, suponga un porcentaje de rendimiento de 80% en cada uno de los pasos (1 ton = 2 000 libras, 1lb = 453.6 g.)

3.86 Una muestra de un compuesto de Cl y O reacciona con un exceso de H_2 para formar 0.233 g de HCl y 0.403 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del compuesto.

3.87 La masa atómica de un elemento X es 33.42 uma. Una muestra de 27.22 g de X se combina con 84.10 g de otro elemento, Y, para formar un compuesto XY. Calcule la masa atómica de Y.

3.88 ¿Cuántos moles de O se necesitan para combinarse con 0.212 mol de C para formar *a)* CO y *b)* CO_2?

3.89 Una investigadora utilizó un espectrómetro de masas para estudiar los dos isótopos de un elemento. Después de un tiempo, registró un cierto número de espectros de masas de dichos isótopos. Al hacer el análisis, observó que la relación entre la señal más alta (el isótopo más abundante) y la más baja (el isótopo menos abundante) se incrementaba gradualmente con el tiempo. Suponiendo que el espectrómetro de masas funciona normalmente, ¿cuál se podría pensar que fuera la causa de este cambio?

3.90 El sulfato de aluminio hidratado $[Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$ contiene 8.20% en masa de Al. Calcule x, es decir, el número de moléculas de agua asociadas con cada unidad de $Al_2(SO_4)_3$.

3.91 El gas mostaza ($C_4H_8Cl_2S$) es un gas venenoso que se utilizó durante la Primera Guerra Mundial y posteriormente se prohibió su uso. Causa la destrucción general de los tejidos corporales, lo que tiene como resultado la aparición de ampollas. No hay un antídoto efectivo contra él. Calcule la composición porcentual en masa de los elementos del gas mostaza.

3.92 El quilate es la unidad de masa que utilizan los joyeros. Un quilate es exactamente igual a 200 mg. ¿Cuántos átomos de carbono están presentes en un diamante de 24 quilates?

3.93 Una barra de hierro pesó 664 g. Después de que la barra se deja a la intemperie durante un mes, exactamente una octava parte del hierro se ha convertido en herrumbre (Fe_2O_3). Calcule la masa final del hierro y de la herrumbre.

3.94 Cierto óxido metálico tiene la fórmula MO, en donde M representa al metal. Una muestra de 39.46 g del compuesto se calienta fuertemente bajo una atmósfera de hidrógeno, para eliminar el oxígeno en forma de moléculas de agua. Al final, quedan 31.70 g del metal. Si el O tiene una masa atómica de 16.00 uma, calcule la masa atómica de M e identifique el elemento.

3.95 Una muestra impura de zinc (Zn) se trata con un exceso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para formar sulfato de zinc ($ZnSO_4$) e hidrógeno molecular (H_2). *a)* Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b)* Si se obtienen 0.0764 g de H_2 a partir de 3.86 g de la muestra, calcule el porcentaje de pureza de la muestra. *c)* ¿Qué suposiciones se deben hacer en el inciso *b)*?

3.96 Una de las reacciones que se llevan a cabo en un alto horno donde el mineral de hierro se convierte en hierro fundido, es


$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Suponga que se obtienen 1.64×10^3 kg de Fe a partir de una muestra de 2.62×10^3 kg de Fe_2O_3. Suponiendo que la reacción llegue a completarse, ¿cuál es el porcentaje de pureza del Fe_2O_3 en la muestra original?

3.97 El dióxido de carbono (CO_2) es el compuesto gaseoso principal responsable del calentamiento del planeta (efecto invernadero). La combustión de los combustibles fósiles es la causa principal del incremento de la concentración de CO_2 en la atmósfera. El dióxido de carbono también es el producto final del metabolismo (véase ejemplo 3.14). Utilizando la glucosa como ejemplo de un alimento, calcule la producción anual de CO_2 en gramos, suponiendo que cada persona consume 5.0×10^2 g de glucosa diariamente. La población mundial es de 6 500 millones y hay 365 días por año.

3.98 Los carbohidratos son compuestos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, en los que la relación entre el hidrógeno y el oxígeno es 2:1. Cierto carbohidrato contiene 40.0% en masa de carbono. Calcule la fórmula empírica y la fórmula molecular del compuesto si su masa molar aproximada es de 178 g.

3.99 ¿En dónde hay mayor cantidad de masa: en 0.72 g de O_2 o en 0.0011 mol de clorofila ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$)?

3.100 El análisis de un cloruro metálico XCl_3 mostró que contiene 67.2% en masa de Cl. Calcule la masa molar de X e identifique el elemento.

3.101 La hemoglobina ($C_{2\,952}H_{4\,664}N_{812}O_{832}S_8Fe_4$) es la que transporta el oxígeno en la sangre. *a)* Calcule su masa molar. *b)* En promedio, un adulto tiene alrededor de 5.0 L de sangre. Cada mililitro de sangre contiene aproximadamente 5.0×10^9 eritrocitos, o células rojas de la sangre y cada una de estas células contiene alrededor de 2.8×10^8 moléculas de hemoglobina. Calcule la masa de moléculas de hemoglobina en gramos que tiene un adulto, en promedio.

3.102 La mioglobina almacena oxígeno para los procesos metabólicos en los músculos. Su análisis químico muestra que contiene 0.34% en masa de Fe. ¿Cuál es la masa molar de la mioglobina? (Sólo hay un átomo de Fe por molécula.)

3.103 Calcule el número de cationes y aniones en cada uno de los siguientes compuestos: *a)* 8.38 g de KBr, *b)* 5.40 g de Na_2SO_4, *c)* 7.45 g de $Ca_3(PO_4)_2$.

3.104 Una muestra que contiene NaCl, Na_2SO_4 y $NaNO_3$ muestra el siguiente análisis elemental: Na: 32.08%; O: 36.01%; Cl: 19.51%. Calcule el porcentaje en masa de cada compuesto en la muestra.

3.105 *a)* Se puede utilizar la espectrometría de masas para identificar las fórmulas de moléculas cuyas masas son pequeñas. Para demostrar esto identifique la molécula que explica mejor la observación de un espectro de masas con las si-

guientes señales: 16 uma, 17 uma, 18 uma y 64 uma. *b*) Observe que hay dos moléculas (entre otras) que generarían una señal a 44 uma, son: C_3H_8 y CO_2. En estos casos un químico trataría de buscar otras señales generadas cuando algunas moléculas se rompen en fragmentos menores en el espectrómetro. Por ejemplo, si un químico observa una señal a 44 uma y también una a 15 uma, ¿cuál molécula produce la señal en 44 uma? ¿Por qué? *c*) Utilizando las siguientes masas atómicas: ^{1}H (1.00797 uma), ^{12}C (12.00000 uma) y ^{16}O (15.99491 uma), ¿con qué precisión se pueden medir las masas de C_3H_8 y CO_2, para diferenciarlas?

3.106 Calcule la composición porcentual en masa de todos los elementos del fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$], principal constituyente de los huesos.

3.107 La lisina, un aminoácido esencial en el cuerpo humano, contiene C, H, O y N. En un experimento, la combustión completa de 2.175 g de lisina produjo 3.94 g de CO_2 y 1.89 g de H_2O. En un experimento diferente, 1.873 g de lisina produjeron 0.436 g de NH_3. *a*) Calcule la fórmula empírica de la lisina. *b*) La masa molar aproximada de la lisina es 150 g. ¿Cuál es su fórmula molecular?

3.108 ¿Un gramo de moléculas de hidrógeno contiene la misma cantidad de átomos que 1 g de átomos de hidrógeno?

3.109 Algunas veces se ha descrito el número de Avogadro como un factor de conversión entre uma y gramos. Utilice el átomo de flúor (19.00 uma) como ejemplo para mostrar la relación entre la unidad de masa atómica y el gramo.

3.110 La abundancia natural de los dos isótopos estables del hidrógeno (hidrógeno y deuterio) es $^{1}_{1}H$: 99.985% e $^{2}_{1}H$: 0.015%. Suponga que el agua puede existir como H_2O y como D_2O. Calcule el número de moléculas de D_2O que están presentes exactamente en 400 mL de agua. (Densidad = 1.00 g/mL.)

3.111 En el espectrómetro de masas se examinó un compuesto que sólo contiene C, H y Cl. La señal de mayor masa corresponde a un ion de masa 52 uma. La señal de la masa más abundante corresponde a un ion de masa 50 uma y es casi tres veces más intensa que la señal de 52 uma. Deduzca una fórmula molecular razonable para el compuesto y explique la posición e intensidad de la masa de las señales mencionadas. (*Sugerencia*: El cloro es el único elemento que presenta isótopos de abundancia comparable: $^{35}_{17}Cl$: 75.5%; $^{37}_{17}Cl$: 24.5%. Para el H, utilice $^{1}_{1}H$ y para el C, $^{12}_{6}C$.)

3.112 Se encontró que para la formación de monóxido de carbono, CO, 2.445 g de carbono se combinan con 3.257 g de oxígeno. ¿Cuál es la masa atómica del oxígeno, si la masa atómica del carbono es 12.01 uma?

3.113 ¿Qué relación molar resultaría entre cloro molecular (Cl_2) y oxígeno molecular (O_2) por la descomposición del compuesto Cl_2O_7 en los elementos que lo forman?

3.114 ¿Cuál de las siguientes sustancias contiene la mayor masa de cloro? *a*) 5.0 g de Cl_2, *b*) 60.0 g de $NaClO_3$, *c*) 0.10 mol de KCl, *d*) 30.0 g de $MgCl_2$, *e*) 0.50 mol de Cl_2.

3.115 La potasa es cualquier mineral de potasio que se utiliza por su contenido de potasio. La mayoría de la potasa que se produce en Estados Unidos se utiliza en fertilizantes. Las principales fuentes de potasa son el cloruro de potasio (KCl) y el sulfato de potasio (K_2SO_4). La producción de potasa se especifica, con frecuencia, como el equivalente de óxido de potasio (K_2O) o como la cantidad de K_2O que se podría producir a partir de un determinado mineral. *a*) Si el costo de KCl es 0.055 dólares por kg, ¿a qué precio (dólares por kg) debe venderse el K_2SO_4 para obtener la misma cantidad de potasio por dólar? *b*) ¿Qué masa (en kg) de K_2O contiene el mismo número de moles de átomos de potasio que 1.00 kg de KCl?

3.116 El platino forma dos compuestos diferentes con el cloro. Uno de ellos contiene 26.7% en masa de Cl y el otro, 42.1% en masa de Cl. Determine la fórmula empírica de cada uno de los dos compuestos.

3.117 Al calentar 2.40 g del óxido del metal X (masa molar de X = 55.9 g/mol) con monóxido de carbono (CO) se obtiene el metal puro y dióxido de carbono. La masa del metal que se obtuvo fue 1.68 g. A partir de estos datos, demuestre que la fórmula más sencilla del óxido es X_2O_3 y escriba una ecuación balanceada para la reacción.

3.118 Un compuesto X contiene 63.3% de manganeso (Mn) y 36.7% de O en masa. Cuando X se calienta, se desprende oxígeno gaseoso y se obtiene un nuevo compuesto Y que contiene 72.0% de Mn y 28.0% de O. *a*) Determine la fórmula empírica de X y de Y. *b*) Escriba una ecuación balanceada para la conversión de X en Y.

3.119 La fórmula del cloruro de bario hidratado es $BaCl_2 \cdot xH_2O$. Si 1.936 g del compuesto producen 1.864 g de $BaSO_4$ anhidro cuando se trata con ácido sulfúrico, calcule el valor de *x*.

3.120 Se ha calculado que durante la erupción del Monte Santa Elena (el 18 de mayo de 1980) se emitieron a la atmósfera alrededor de 4.0×10^5 toneladas de SO_2. Si todo el SO_2 se convirtiera en ácido sulfúrico, ¿cuántas toneladas de H_2SO_4 se producirían?

3.121 Una mezcla de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ se calienta hasta que se elimina toda el agua. Si 5.020 g de la mezcla produjeron 2.988 g de las sales anhidras, ¿cuál es el porcentaje en masa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en la mezcla?

3.122 Cuando se calientan 0.273 g de Mg a altas temperaturas, bajo una atmósfera de nitrógeno (N_2), ocurre una reacción química. El producto de la reacción pesa 0.378 g. Calcule la fórmula empírica del compuesto que contiene Mg y N. Nombre dicho compuesto.

3.123 Una mezcla de metano (CH_4) y etano (C_2H_6), con una masa total de 13.43 g, se quema completamente en oxígeno. Si la masa total de CO_2 y H_2O que se produce es 64.84 g, calcule la fracción de CH_4 en la mezcla.

3.124 La gasolina con plomo contiene un aditivo que funciona como "antidetonante". El análisis de este aditivo mostró que contiene carbono, hidrógeno y plomo (Pb) (de aquí el nombre de "gasolina con plomo"). Cuando se quemaron 51.36 g de este compuesto en un aparato como el que se muestra en la figura 3.5, se produjeron 55.90 g de CO_2 y 28.61 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del aditivo de la gasolina.

3.125 Debido a su efecto nocivo para la atmósfera, recientemente se reemplazó el compuesto de plomo descrito en el problema 3.124 por el éter metil terbutílico (MTBE) (un compuesto de C, H y O), que mejora la eficiencia de la gasolina. (En 1999 también se suspendió el uso de este compuesto ya que es un contaminante del agua potable.) Cuando se

queman 12.1 g de este compuesto en un aparato como el que se muestra en la figura 3.5, se forman 30.2 g de CO_2 y 14.8 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de dicho compuesto?

3.126 Suponga que se tiene un cubo hecho de magnesio metálico (Mg), cuyos lados miden 1.0 cm. *a*) Calcule el número de átomos de Mg en el cubo. *b*) Los átomos tienen una forma esférica. En consecuencia, los átomos de Mg en dicho cubo no pueden llenar todo el espacio. Si solamente el 74% del interior del cubo está ocupado por átomos de Mg, calcule el radio de un átomo de Mg, en picómetros. (La densidad del Mg es 1.74 g/cm^3 y el volumen de una esfera de radio r es $\frac{4}{3}\pi r^3$.

3.127 Cierta muestra de carbón contiene 1.6% en masa de azufre. Cuando se quema el carbón, el azufre se convierte en dióxido de azufre. Para evitar la contaminación del aire, el dióxido de azufre se trata con óxido de calcio (CaO) para formar sulfito de calcio ($CaSO_3$). Calcule la masa de CaO (en kilogramos) que necesita diariamente una planta de energía que utiliza 6.60×10^6 kg de carbón al día.

3.128 El aire es una mezcla de muchos gases. Sin embargo, para calcular su "masa molar" solamente es necesario considerar a sus tres componentes principales: nitrógeno, oxígeno y argón. Si se considera que un mol de aire a nivel del mar está formado por 78.08% de nitrógeno, 20.95% de oxígeno y 0.97% de argón, ¿cuál es la masa molar del aire?

3.129 La longitud de los lados de un dado es de 1.5 cm. *a*) ¿Cuál es el volumen de un mol de dados? *b*) Suponiendo que un mol de dados se puede empacar de tal forma que hagan contacto unos con otros, formando pilas de capas que cubran totalmente la superficie terrestre, calcule la altura, en metros, del espesor de la capa. [El radio (r) terrestre es 6 371 km y el área de una esfera es $4\pi r^2$.]

3.130 El siguiente método es una forma rudimentaria pero efectiva para calcular *la magnitud* del número de Avogadro utilizando ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$). Cuando se agrega ácido esteárico al agua, sus moléculas se quedan en la superficie y forman una monocapa, es decir, la capa tiene solamente una molécula de espesor. El área medida de la sección transversal de cada molécula de ácido esteárico es de 0.21 nm^2. En un experimento se encontró que se necesitaron 1.4×10^{-4} g de ácido esteárico para formar la monocapa sobre el agua, en un recipiente de 20 cm de diámetro. Con base en estas mediciones, ¿cuál es el número de Avogadro? (El área de un círculo de radio r es πr^2.)

3.131 El octano (C_8H_{18}) es uno de los componentes de la gasolina. Su combustión completa produce CO_2 y H_2O. La combustión incompleta produce CO y H_2O, lo que no solamente reduce la eficiencia del motor que utiliza el combustible, sino que también es tóxico. En cierta prueba, se quemó 1.000 galón de octano en un motor. La masa total de CO, CO_2 y H_2O que se produjo fue de 11.53 kg. Calcule la eficiencia del proceso, es decir, calcule la fracción de octano que se convierte en CO_2. La densidad del octano es 2.650 kg/galón.

3.132 Industrialmente, el hidrógeno gaseoso se prepara por la reacción del propano gaseoso (C_3H_8) con vapor a una temperatura alrededor de 400°C. Los productos son monóxido de carbono (CO) e hidrógeno gaseoso (H_2). *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) ¿Cuántos kilogramos de H_2 se pueden obtener a partir de 2.84×10^3 kg de propano?

Respuestas a los ejercicios

3.1 10.81 uma. **3.2** 3.59 moles. **3.3** 2.57×10^3 g. **3.4** 8.49×10^{21} átomos de K. **3.5** 32.04 uma. **3.6** 1.66 moles. **3.7** 5.81×10^{24} átomos de H. **3.8** H: 2.055%; S: 32.69%; O: 62.25%. **3.9** $KMnO_4$ (permanganato de potasio). **3.10** 196 g. **3.11** B_2H_6. **3.12** $Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$. **3.13** *a*) 0.508 mol, *b*) 2.21 g. **3.14** 235 g. **3.15** *a*) 234 g, *b*) 234 g. **3.16** *a*) 863 g, *b*) 93.0%.



Magnesio quemándose en aire para formar óxido de magnesio (MgO) y nitruro de magnesio (Mg_3N_2).

CAPÍTULO 4

Reacciones en disolución acuosa

Introducción

Muchas reacciones químicas y prácticamente todos los procesos biológicos se llevan a cabo en un medio acuoso. En este capítulo se estudiarán los tres principales grupos de reacciones que se efectúan en disoluciones acuosas: reacciones de precipitación, reacciones ácido-base y reacciones redox. En capítulos posteriores se estudiarán las características estructurales y las propiedades del agua, también llamada *disolvente universal*, y de sus disoluciones.

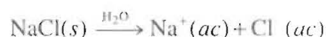
4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas

Una ***disolución*** *es una mezcla homogénea de dos o más sustancias.* El ***soluto*** *es la sustancia presente en menor cantidad,* y el ***disolvente*** *es la sustancia que está en mayor cantidad.* Una disolución puede ser gaseosa (como el aire), sólida (como una aleación) o líquida (agua de mar, por ejemplo). En esta sección se analizarán únicamente las ***disoluciones acuosas***, en las que *el soluto inicialmente es un líquido o un sólido y el disolvente es agua.*

Propiedades electrolíticas

Todos los solutos que se disuelven en agua se agrupan en dos categorías: electrólitos y no electrólitos. Un ***electrólito*** *es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la electricidad.* Un ***no electrólito*** *no conduce la corriente eléctrica cuando se disuelve en agua.* La figura 4.1 muestra un método sencillo y directo para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. Un par de electrodos inertes (de cobre o de platino) se sumerge en un vaso con agua. Para que el foco se encienda, la corriente eléctrica debe fluir de un electrodo al otro, para cerrar así el circuito. El agua pura es un conductor deficiente de la electricidad; sin embargo, al añadirle una pequeña cantidad de cloruro de sodio (NaCl), el foco se enciende tan pronto como la sal se disuelve en el agua. El NaCl sólido es un compuesto iónico que al disolverse en agua se disocia en iones Na^+ y Cl^-. Los iones Na^+ se dirigen hacia el electrodo negativo y los iones Cl^- hacia el electrodo positivo. Este movimiento establece una corriente eléctrica que equivale al flujo de electrones a través de un alambre metálico. Como la disolución de NaCl conduce la electricidad, se dice que el NaCl es un electrólito. El agua pura contiene muy pocos iones, por lo que no puede conducir la electricidad.

Al comparar la brillantez del foco para las mismas cantidades molares de las sustancias disueltas, se puede distinguir entre electrólitos fuertes y débiles. Una característica de los electrólitos fuertes es que en disolución se supone que el soluto se disocia 100% en sus iones. (Se entiende por *disociación* la separación del compuesto en cationes y aniones.) Por tanto, la disociación del cloruro de sodio en agua se puede representar como



$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Esta ecuación señala que todo el cloruro de sodio que entra a la solución termina como iones Na^+ y Cl^-; no existen unidades de NaCl no disociadas en la solución.

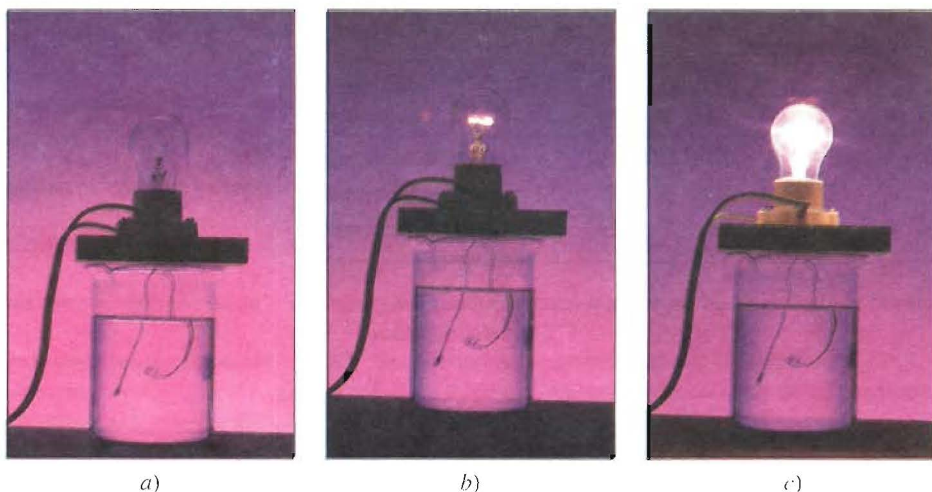


FIGURA 4.1 *Un dispositivo para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. La capacidad de una disolución para conducir la electricidad depende del número de iones que contiene. a) Una disolución de un no electrólito no contiene iones y el foco no se enciende. b) La disolución de un electrólito débil contiene un pequeño número de iones y la luz del foco es tenue. c) La disolución de un electrólito fuerte contiene un gran número de iones y la luz del foco es muy brillante. Las cantidades molares de los solutos disueltos son iguales en los tres casos.*

Tabla 4.1 Clasificación de solutos en disolución acuosa

Electrólito fuerte	Electrólito débil	No electrólito
HCl	CH_3COOH	$(NH_2)_2CO$ (urea)
HNO_3	HF	CH_3OH (metanol)
$HClO_4$	HNO_2	C_2H_5OH (etanol)
H_2SO_4*	NH_3	$C_6H_{12}O_6$ (glucosa)
NaOH	H_2O†	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa)
$Ba(OH)_2$		
Compuestos iónicos		

* El H_2SO_4 tiene dos iones H^+ ionizables.
† El agua pura es un electrólito extremadamente débil.

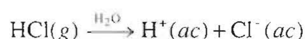
En la tabla 4.1 se muestran ejemplos de electrólitos fuertes, electrólitos débiles y no electrólitos. Los compuestos iónicos como el cloruro de sodio, yoduro de potasio (KI) y nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2]$, son electrólitos fuertes. Es interesante notar que los líquidos del cuerpo humano contienen muchos electrólitos fuertes y débiles.



Hidratación

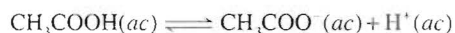
El agua es un disolvente muy efectivo de compuestos iónicos. Aunque el agua es una molécula eléctricamente neutra, tiene una región positiva (los átomos de H) y otra negativa (el átomo de O). Estas regiones se denominan "polos" positivo y negativo, por ello es un disolvente *polar*. Cuando un compuesto iónico como el cloruro de sodio se disuelve en agua, se destruye la red tridimensional de iones en el sólido. Los iones Na^+ y Cl^- se separan mediante la ***hidratación***, *proceso en el que un ion se ve rodeado por moléculas de agua acomodadas de una manera específica*. Cada ion Na^+ se rodea de varias moléculas de agua con su polo negativo orientado hacia el catión. De igual manera, cada ion Cl^- está rodeado por varias moléculas de agua con su polo positivo orientado hacia este anión (figura 4.2). La hidratación ayuda a estabilizar los iones en disolución y evita que los cationes se combinen con los aniones.

Los ácidos y las bases también son electrólitos. Algunos ácidos, como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido nítrico (HNO_3), son electrólitos fuertes. Se supone que estos ácidos se ionizan completamente en agua. Por ejemplo, cuando el cloruro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua, forma iones H^+ y Cl^- hidratados:



$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

En otras palabras, *todas* las moléculas de HCl disueltas se separan en iones H^+ y Cl^- hidratados. Así, cuando se escribe HCl(*ac*), se entiende que es una disolución que únicamente tiene iones $H^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$ y que no hay moléculas de HCl hidratadas. Por otro lado, ciertos ácidos como el ácido acético (CH_3COOH), que le confiere el sabor al vinagre, no se ionizan por completo, es decir, son electrólitos débiles. La ionización del ácido acético se representa como



$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

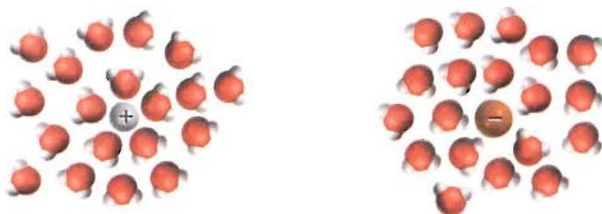


FIGURA 4.2 *Hidratación de los iones Na^+ y Cl^-.*

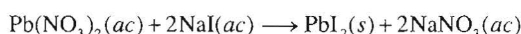
donde CH_3COO^-, es el ion acetato. El término *ionización* se utiliza para describir la separación de ácidos y bases en iones. Al escribir la fórmula del ácido acético como CH_3COOH, se indica que el protón ionizable está en el grupo COOH.

La ionización del ácido acético se escribe con doble flecha para indicar que la ***reacción es reversible***, es decir, *la reacción puede suceder en ambos sentidos*. Inicialmente, varias moléculas de CH_3COOH se separan en iones CH_3COO^- e H^+. Con el tiempo, algunos iones CH_3COO^- e H^+ vuelven a combinarse para formar moléculas de CH_3COOH. Finalmente, se llega a un estado en el que las moléculas de ácido se ionizan con la misma rapidez con la que vuelven a combinarse los iones. A este estado químico, en el que no se observa cambio neto alguno (aunque a un nivel molecular continúa la actividad) se le llama *equilibrio químico*. El ácido acético es, entonces, un electrólito débil porque su ionización en agua es incompleta. En contraste, en una disolución de ácido clorhídrico los iones H^+ y Cl^- no tienden a volver a combinarse para formar HCl molecular. Por tanto, se utiliza una sola flecha para indicar que su ionización es completa.

Existen diferentes tipos de equilibrio químico. En el capítulo 14 se revisará este tema tan importante.

4.2 Reacciones de precipitación

La ***reacción de precipitación*** es un tipo común de reacción en disolución acuosa que se *caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado*. Un ***precipitado*** *es un sólido insoluble que se separa de la disolución*. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos. Por ejemplo, cuando se agrega una disolución acuosa de nitrato de plomo [$Pb(NO_3)_2$] a una disolución acuosa de yoduro de sodio (NaI), se forma un precipitado amarillo de yoduro de plomo (PbI_2):



$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2NaI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2NaNO_3(ac)$$

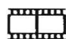
El nitrato de sodio queda en solución. La figura 4.3 muestra el progreso de esta reacción.



FIGURA 4.3 *Formación de un precipitado amarillo de PbI_2 al agregar una disolución de $Pb(NO_3)_2$ a una disolución de NaI.*

Solubilidad

¿Cómo se puede predecir la formación de un precipitado cuando se añade un compuesto a una disolución o cuando se mezclan dos disoluciones? Esto depende de la ***solubilidad*** del soluto, que se define *como la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica*. Los químicos describen a las sustancias como solubles, ligeramente solubles o insolubles en términos cualitativos. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua. Si no es así, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. Aunque todos los compuestos iónicos son electrólitos fuertes, no todos tienen la misma solubilidad.



Reacciones de precipitación

En la tabla 4.2 se clasifican algunos compuestos iónicos como solubles o insolubles. Sin embargo, conviene recordar que aun los compuestos insolubles se disuelven en un cierto grado. En la figura 4.4 se muestran varios precipitados.

En los ejemplos siguientes se aplican las reglas de solubilidad descritas en la tabla 4.2.

Ejemplo 4.1 Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles: *a*) sulfato de plata (Ag_2SO_4), *b*) carbonato de calcio ($CaCO_3$) y *c*) fosfato de sodio (Na_3PO_4).

Razonamiento y solución Se hace referencia a la tabla 4.2 para determinar cuáles compuestos son insolubles.

Tabla 4.2 Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua a 25°C

Compuestos solubles	Excepciones
Compuestos que contengan iones de metales alcalinos (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) y el ion amonio (NH_4^+)	
Nitratos (NO_3^-), bicarbonatos (HCO_3^-) y cloratos (ClO_3^-)	
Halogenuros (Cl^-, Br^-, I^-)	Halogenuros de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Sulfatos (SO_4^{2-})	Sulfatos de Ag^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos insolubles	**Excepciones**
Carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-}), sulfuros (S^{2-})	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion amonio
Hidróxidos (OH^-)	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion Ba^{2+}

a) De acuerdo con la tabla 4.2, el Ag_2SO_4 es insoluble. *b)* Éste es un carbonato y el Ca es un metal del grupo 2A; por tanto, el $CaCO_3$ es insoluble. *c)* El sodio es un metal alcalino (grupo 1A), entonces el Na_3PO_4 es soluble.

Problemas similares: 4.15, 4.16.

Ejercicio Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles; *a)* CuS, *b)* $Ca(OH)_2$, *c)* $Zn(NO_3)_2$.

Ecuaciones moleculares y ecuaciones iónicas

La ecuación que describe la precipitación del yoduro de plomo de la página 108 se denomina ***ecuación molecular*** porque *las fórmulas de los compuestos están escritas como si*

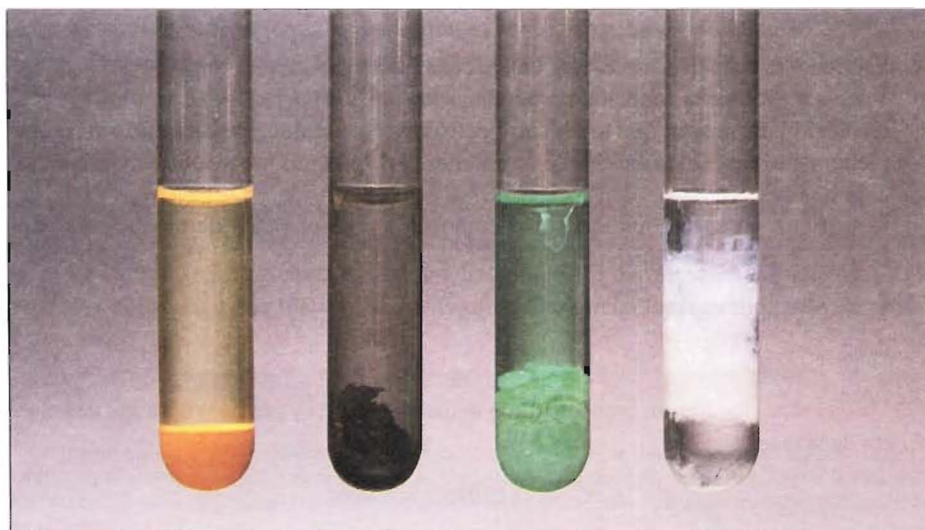


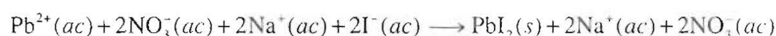
FIGURA 4.4 *Aspecto de algunos precipitados. De izquierda a derecha: CdS, PbS, $Ni(OH)_2$ y $Al(OH)_3$.*



FIGURA 4.5 *Formación del precipitado de $BaSO_4$.*

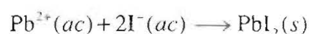
todas las especies existieran como moléculas o entidades completas. Una ecuación molecular es útil porque aclara la identidad de los reactivos (es decir, nitrato de plomo y yoduro de sodio). Si se quisiera llevar a cabo esta reacción en el laboratorio, ésta es la ecuación molecular que debería utilizarse. Sin embargo, una ecuación molecular no describe con exactitud lo que realmente está sucediendo a nivel microscópico.

Como se señaló antes, cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, se separan por completo en los cationes y aniones que los componen. Por ello, para que las ecuaciones se apeguen más a la realidad, deberán indicar la disociación de los compuestos iónicos en sus iones. Así, regresando a la reacción entre yoduro de sodio y nitrato de plomo, se escribiría:



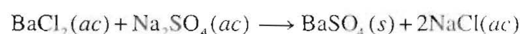
$$Pb^{2+}(ac) + 2NO_3^-(ac) + 2Na^+(ac) + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2Na^+(ac) + 2NO_3^-(ac)$$

Esta ecuación ejemplifica una ***ecuación iónica***, en la que se *muestran las especies disueltas como iones libres*. Una ecuación iónica también incluye a los ***iones espectadores***, es decir, *los iones que no participan en la reacción global*, en este caso los iones Na^+ y NO_3^-. Como los iones espectadores aparecen en ambos lados de la ecuación y no cambian durante la reacción química, se pueden cancelar. Para centrarse en los cambios que ocurren, se escribe la ***ecuación iónica neta***, que *únicamente muestra las especies que realmente participan en la reacción:*



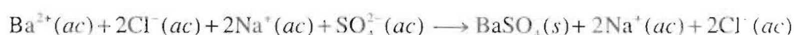
$$Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s)$$

Analizando otro ejemplo, se observa que cuando se agrega una disolución acuosa de cloruro de bario ($BaCl_2$) a una disolución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), se forma un precipitado blanco de sulfato de bario ($BaSO_4$) (figura 4.5). La ecuación molecular para esta reacción es



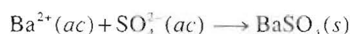
$$BaCl_2(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2NaCl(ac)$$

Y la ecuación iónica para la reacción es



$$Ba^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac) + 2Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2Na^+(ac) + 2Cl^-(ac)$$

Al cancelar los iones espectadores (Na^+ y Cl^-) en ambos lados de la ecuación, se obtiene la ecuación iónica neta



$$Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s)$$

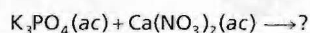
Los siguientes pasos resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas y iónicas netas.



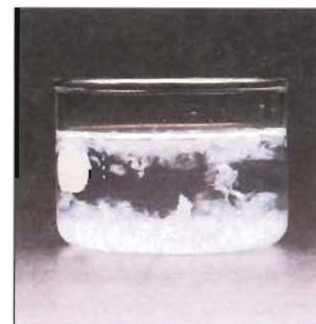
- Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción.
- Vuelva a escribir la ecuación para indicar los iones disociados que se forman en la disolución. Se supone que todos son electrólitos fuertes que, en solución, están completamente disociados en cationes y aniones. Este procedimiento conduce a la ecuación iónica.
- Identifique y cancele los iones espectadores en ambos lados de la ecuación para obtener la ecuación iónica neta.

Estos pasos se aplican en el ejemplo 4.2.

Ejemplo 4.2 Prediga los productos de la siguiente reacción y escriba la ecuación iónica neta de la reacción



$$K_3PO_4(ac) + Ca(NO_3)_2(ac) \longrightarrow ?$$



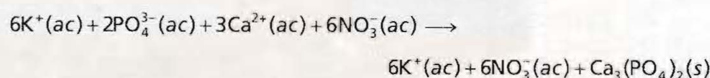
Precipitado formado por la reacción entre $K_3PO_4(ac)$ y $Ca(NO_3)_2(ac)$.

Razonamiento y solución Se analiza la tabla 2.3 para las cargas de los cationes y de los aniones. Cuando estos compuestos iónicos se disuelven en agua, forman los siguientes iones: K^+, PO_4^{3-}, Ca^{2+} y NO_3^-. De acuerdo con la tabla 4.2, los iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} pueden formar un compuesto insoluble, el fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$]. Por tanto, ésta es una reacción de precipitación. El otro producto, el nitrato de potasio (KNO_3), es soluble y por tanto permanece en disolución. La ecuación molecular es



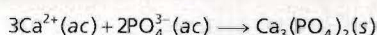
$$2K_3PO_4(ac) + 3Ca(NO_3)_2(ac) \longrightarrow 6KNO_3(ac) + Ca_3(PO_4)_2(s)$$

y la ecuación iónica es



$$6K^+(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) + 3Ca^{2+}(ac) + 6NO_3^-(ac) \longrightarrow 6K^+(ac) + 6NO_3^-(ac) + Ca_3(PO_4)_2(s)$$

Cancelando los iones espectadores K^+ y NO_3^-, se obtiene la ecuación iónica neta

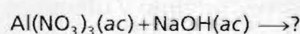


$$3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$$

Observe que debido a que primero se hizo el balance de la ecuación molecular, la ecuación iónica neta queda balanceada en términos del número de átomos en ambos lados de la ecuación y de cargas positivas y negativas en el lado izquierdo.

Problemas similares: 4.17, 4.18.

Ejercicio Prediga el precipitado que se forma en la siguiente reacción y escriba la ecuación iónica neta para la reacción



$$Al(NO_3)_3(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow ?$$

En la sección La química en acción de la página 112, se estudian algunos problemas prácticos relacionados con las reacciones de precipitación.

4.3 Reacciones ácido-base

Los ácidos y las bases son tan comunes como la aspirina y la leche de magnesia, aunque mucha gente desconozca sus nombres químicos, ácido acetilsalicílico (aspirina) e hidróxido de magnesio (leche de magnesia). Además de ser la base de muchos productos medicinales y domésticos, la química de ácidos y bases es importante en los procesos industriales y es fundamental en los sistemas biológicos. Antes de estudiar las reacciones ácido-base, es necesario conocer las propiedades de los ácidos y de las bases.

Propiedades generales de ácidos y bases

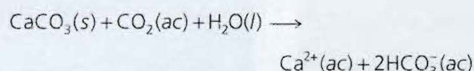
En la sección 2.7 se definió a los ácidos como sustancias que se ionizan en agua para formar iones H^+ y a las bases como sustancias que se ionizan en agua para formar iones OH^-. El químico sueco Svante Arrhenius[1] formuló estas definiciones a finales del siglo XIX para clasificar a las sustancias cuyas propiedades en disolución acuosa eran bien conocidas.

[1] Svante August Arrhenius (1859-1927). Químico sueco. Arrhenius hizo importantes contribuciones al estudio de la cinética química y de soluciones de electrólitos. También especuló acerca de que la vida en la Tierra llegó de otros planetas, teoría que hoy se conoce como *panspermia*. Arrhenius recibió el Premio Nobel de Química en 1903.

La química en acción

Una indeseable reacción de precipitación

La piedra caliza ($CaCO_3$) y la dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), que se encuentran bastante extendidas en la superficie de la Tierra, a menudo penetran en los suministros de agua. De acuerdo con la tabla 4.2, el carbonato de calcio es insoluble en agua. Sin embargo, en presencia de dióxido de carbono disuelto (de la atmósfera), el carbonato de calcio se transforma en bicarbonato de calcio soluble [$Ca(HCO_3)_2$]:

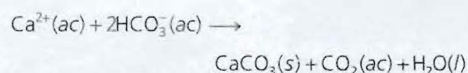


$$CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac)$$

donde HCO_3^- es el ion bicarbonato.

El agua que contiene iones Ca^{2+} y/o Mg^{2+} se conoce como *agua dura* y el agua que prácticamente está libre de estos iones recibe el nombre de *agua blanda*. El agua dura es inadecuada para algunos usos domésticos e industriales.

Cuando el agua que contiene iones Ca^{2+} y HCO_3^- se calienta o se hierve, se invierte la reacción de disolución para producir el precipitado de $CaCO_3$



$$Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(l)$$

y el dióxido de carbono gaseoso es expulsado de la disolución:



$$CO_2(ac) \longrightarrow CO_2(g)$$

El carbonato de calcio sólido así formado es el componente principal de la incrustación que se acumula en los calentadores, calderas, tuberías y cafeteras. Esta gruesa capa de incrustación reduce la transferencia de calor y disminuye la eficiencia y durabilidad de calentadores, tuberías y utensilios. En las tuberías domésticas de agua caliente puede restringir o bloquear totalmente el flujo de agua. Para eliminar estos depósitos, los plomeros utilizan un método sencillo que consiste en introducir una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, que reacciona con el $CaCO_3$ y lo disuelve:



La incrustación en el calentador casi obtura esta tubería de agua caliente. El depósito consiste principalmente en $CaCO_3$ con algo de $MgCO_3$.



$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

De esta forma, el $CaCO_3$ se convierte en $CaCl_2$ soluble.

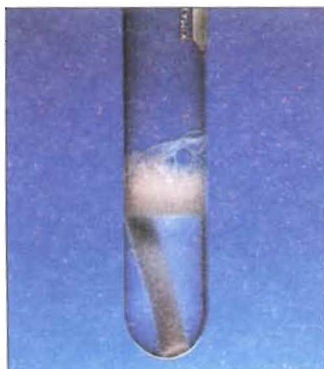


FIGURA 4.6 *Un trozo de greda, que principalmente es $CaCO_3$, reacciona con ácido clorhídrico.*

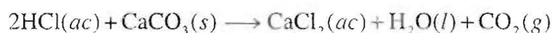
Ácidos

- Los ácidos tienen sabor agrio; por ejemplo, el vinagre debe su sabor al ácido acético, y los limones y otros frutos cítricos contienen ácido cítrico.
- Los ácidos ocasionan cambios de color en los pigmentos vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de azul a rojo.
- Los ácidos reaccionan con algunos metales como el zinc, magnesio o hierro para producir hidrógeno gaseoso. Una reacción típica es la que sucede entre el ácido clorhídrico y el magnesio:

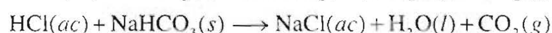


$$2HCl(ac) + Mg(s) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2(g)$$

- Los ácidos reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos, como Na_2CO_3, $CaCO_3$ y $NaHCO_3$, para formar dióxido de carbono gaseoso (figura 4.6). Por ejemplo,



$$2HCl(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$



$$HCl(ac) + NaHCO_3(s) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

- Las soluciones acuosas de los ácidos conducen la electricidad.

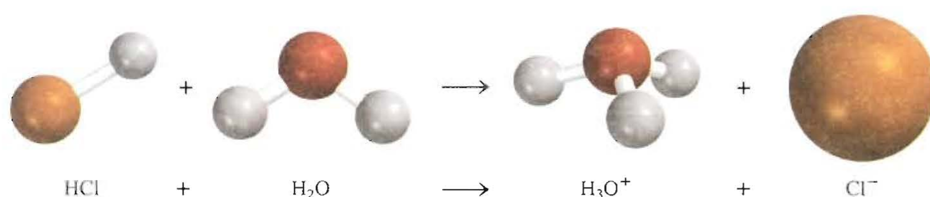


FIGURA 4.7 *Ionización de HCl en agua para formar el ion hidronio y el ion cloruro.*

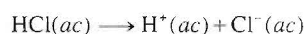
Bases

- Las bases tienen sabor amargo.
- Las bases se sienten resbaladizas; por ejemplo, los jabones, que contienen bases, muestran esta propiedad.
- Las bases producen cambios de color en los colorantes vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de rojo a azul.
- Las disoluciones acuosas de las bases conducen la electricidad.

Ácidos y bases de Brønsted

Las definiciones de Arrhenius de ácidos y bases son limitadas en el sentido de que sólo se aplican a disoluciones acuosas. En 1932, el químico danés Johannes Brønsted[2], propuso una definición más amplia de ácidos y bases que no requiere que estén en disolución acuosa. Un ***ácido de Brønsted*** es *un donador de protones,* y una ***base de Brønsted*** es *un aceptor de protones.*

El ácido clorhídrico es un ácido de Brønsted puesto que dona un protón al agua:



$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Observe que el ion H^+ es un átomo de hidrógeno que perdió su electrón, es decir, es únicamente un protón. El tamaño de un protón es de aproximadamente 10^{-15} m, mientras que el diámetro de un átomo o ion promedio es de 10^{-10} m. Con un tamaño tan pequeño, esta partícula cargada no puede existir como una entidad aislada en una disolución acuosa debido a su fuerte atracción por el polo negativo del H_2O (el átomo de O). Por consiguiente, el protón existe en forma hidratada, como se muestra en la figura 4.7. Así, la ionización del ácido clorhídrico deberá escribirse como



$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

El *protón hidratado H_3O^+*, se denomina ***ion hidronio***. Esta ecuación muestra una reacción en la cual un ácido de Brønsted (HCl) dona un protón a una base de Brønsted (H_2O).

Los experimentos han demostrado que el ion hidronio se sigue hidratando, de manera que puede tener asociadas varias moléculas de agua. Como las propiedades ácidas del protón no se alteran por el grado de hidratación, por conveniencia, en este texto se usará $H^+(ac)$ para representar al protón hidratado, aunque la notación H_3O^+ es más cercana a la realidad. Recuerde que las dos notaciones representan la misma especie en disolución acuosa.

Entre los ácidos comúnmente utilizados en el laboratorio se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido acético (CH_3COOH), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido fosfórico (H_3PO_4). Los tres primeros son ***ácidos monopróticos***, es decir, *cada unidad de ácido libera un ion hidrógeno tras la ionización:*

[2] Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico danés. Además de su teoría de ácidos y bases, Brønsted trabajó en termodinámica y en la separación de los isótopos de mercurio.

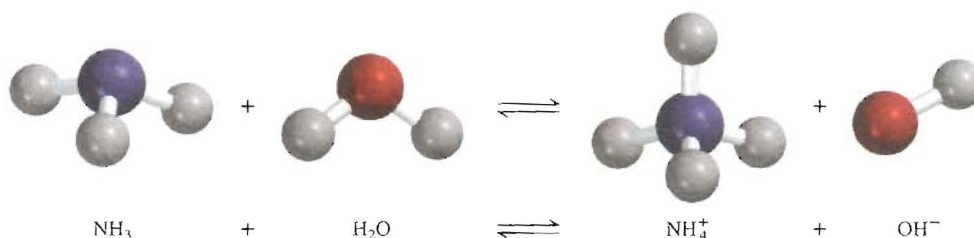
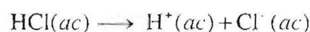


FIGURA 4.8 *Ionización de amoniaco en agua para formar el ion amonio y el ion hidróxido.*

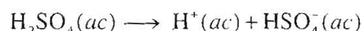

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

$$HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

Como se mencionó antes, el ácido acético es un electrólito débil debido a que su ionización es incompleta (observe la doble flecha). Por esta razón se dice que es un ácido débil (véase tabla 4.1). Por otro lado, el HCl y el HNO_3 son ácidos fuertes porque son electrólitos fuertes, por lo que se ionizan completamente en disolución (observe el uso de las flechas sencillas).

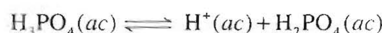
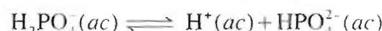
El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es un ***ácido diprótico*** porque *cada unidad del ácido produce dos iones H^+* en dos etapas:


$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac)$$

$$HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

El H_2SO_4 es un electrólito fuerte o ácido fuerte (la primera etapa de ionización es completa), pero el HSO_4^- es un ácido débil o electrólito débil, y se requiere una doble flecha para representar su ionización incompleta.

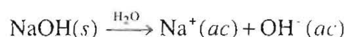
Existen relativamente pocos ***ácidos tripróticos***, *los cuales producen tres iones H^+*. El ácido triprótico mejor conocido es el ácido fosfórico, cuyas ionizaciones son


$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4(ac)$$

$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$$

$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)$$

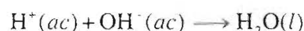
En este caso, las tres especies (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}) son ácidos débiles y se utilizan dobles flechas para representar cada etapa de ionización. Los aniones $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} están presentes en disoluciones acuosas de fosfatos, como NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4.

En la tabla 4.1 se muestra que el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$] son electrólitos fuertes. Esto significa que en disolución están completamente ionizados:


$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$Ba(OH)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

El ion OH^- puede aceptar un protón en la siguiente forma:


$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Por tanto, el ion OH^- es una base de Brønsted.

El amoniaco (NH_3) se clasifica como base de Brønsted porque puede aceptar un ion H^+ (figura 4.8):


$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

El amoniaco es un electrólito débil (y por tanto, una base débil) porque sólo una pequeña fracción de las moléculas de NH_3 disueltas reacciona con agua para formar los iones NH_4^+ y OH^-.

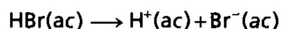
La base fuerte que más se utiliza en el laboratorio es el hidróxido de sodio. Es barato y soluble. (De hecho, todos los hidróxidos de metales alcalinos son solubles.) La base débil que más se utiliza en el laboratorio es la disolución acuosa de amoniaco, a la que en ocasiones se llama erróneamente hidróxido de amonio, ya que no hay evidencia que demuestre la existencia de la especie NH_4OH. Todos los elementos del grupo 2A forman hidróxidos del tipo $M(OH)_2$, donde M denota un metal alcalinotérrreo. De estos hidróxidos, sólo el $Ba(OH)_2$ es soluble. Los hidróxidos de magnesio y de calcio se utilizan en medicina y en la industria. Los hidróxidos de otros metales, como $Al(OH)_3$ y $Zn(OH)_2$ son insolubles y se utilizan con menor frecuencia.

El siguiente ejemplo clasifica las sustancias como ácidos o bases de Brønsted.

Ejemplo 4.3 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: *a*) HBr, *b*) NO_2^- y *c*) HCO_3^-.

Razonamiento y solución Recuerde que un ácido de Brønsted debe contener por lo menos un protón ionizable. Si un compuesto o un ion no contiene átomos de H, no puede ser un ácido de Brønsted.

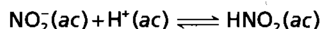
a) El HBr, un ácido fuerte, se disuelve en agua para formar iones H^+ y Br^-:



$$HBr(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Br^-(ac)$$

Por tanto, el HBr es un ácido de Brønsted.

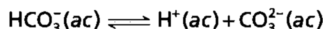
b) El ion nitrito en disolución puede aceptar un protón para formar ácido nitroso:



$$NO_2^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HNO_2(ac)$$

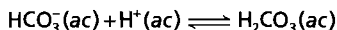
Esta propiedad hace al NO_2^- una base de Brønsted.

c) El ion bicarbonato es un ácido de Brønsted porque se ioniza en disolución de la siguiente manera:



$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

También es una base de Brønsted porque puede aceptar un protón para formar ácido carbónico:



$$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

Comentario Se dice que la especie HCO_3^- es *un anfótero* porque posee ambas propiedades, ácidas y básicas. La doble flecha indica que ambas reacciones son reversibles.

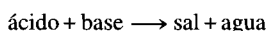
Problemas similares: 4.27, 4.28.

Ejercicio Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: a) SO_4^{2-}, *b*) HI.

Neutralización ácido-base

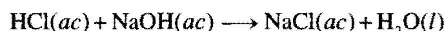
Una ***reacción de neutralización*** es *una reacción entre un ácido y una base.* Generalmente, en las reacciones acuosas ácido-base se forma agua y una ***sal***, que es *un compuesto iónico formado por un catión distinto del H^+ y un anión distinto del OH^- u O^{2-}:*

Por lo general, las reacciones ácido-base se completan.



$$\text{ácido} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

Todas las sales son electrólitos fuertes. La sustancia que se conoce como sal de mesa, NaCl, es un ejemplo familiar de una sal. Es el producto de la reacción ácido-base


$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

Sin embargo, puesto que tanto el ácido como la base son electrólitos fuertes, están completamente ionizados en la disolución. La ecuación iónica es


$$H^+(ac) + Cl^-(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l)$$

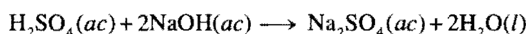
Por tanto, la reacción se puede representar por la ecuación iónica neta


$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores.

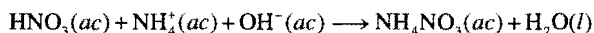
Si en la reacción anterior se hubiera iniciado con iguales cantidades molares del ácido y de la base, al final de la reacción únicamente se tendría una sal y no habría ácido o base remanentes. Ésta es una característica de las reacciones de neutralización ácido-base.

Los siguientes ejemplos también son reacciones de neutralización ácido-base, representadas por las ecuaciones moleculares:


$$HF(ac) + KOH(ac) \longrightarrow KF(ac) + H_2O(l)$$

$$H_2SO_4(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l)$$

$$HNO_3(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$

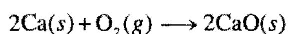
La última ecuación se ve distinta porque no muestra al agua como producto. Sin embargo, si el $NH_3(ac)$ se expresa como $NH_4^+(ac)$ y $OH^-(ac)$, como se mencionó antes, la ecuación se convierte en


$$HNO_3(ac) + NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac) + H_2O(l)$$

4.4 Reacciones de oxidación-reducción

Mientras que las reacciones ácido-base se caracterizan por un proceso de transferencia de protones, las *reacciones de* ***oxidación-reducción,*** o ***reacciones redox,*** se consideran como reacciones de *transferencia de electrones*. Las reacciones de oxidación-reducción forman una parte importante del mundo que nos rodea. Abarcan desde la combustión de combustibles fósiles hasta la acción de los blanqueadores domésticos. Asimismo, la mayoría de los elementos metálicos y no metálicos se obtienen a partir de sus minerales por procesos de oxidación o de reducción.

Muchas reacciones redox importantes se llevan a cabo en agua, pero esto no implica que todas las reacciones redox sucedan en medio acuoso. Considere, por ejemplo, la formación de óxido de calcio (CaO) a partir de calcio y oxígeno:

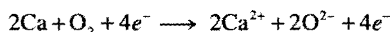

$$2Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CaO(s)$$

El óxido de calcio (CaO) es un compuesto iónico formado por iones Ca^{2+} y O^{2-}. En esta reacción, dos átomos de Ca ceden o transfieren cuatro electrones a dos átomos de O (en el O_2). Por conveniencia, este proceso se visualiza como dos etapas, una implica la pérdida de cuatro electrones por los dos átomos de Ca, y la otra, la ganancia de los cuatro electrones por una molécula de O_2:


$$2Ca \longrightarrow 2Ca^{2+} + 4e^-$$

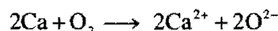
$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$

Cada una de estas etapas se denomina ***semirreacción,*** y *explícitamente muestra los electrones transferidos en la reacción redox.* La suma de las semirreacciones produce la reacción global:



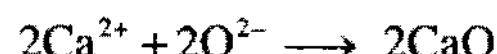
$$2Ca + O_2 + 4e^- \longrightarrow 2Ca^{2+} + 2O^{2-} + 4e^-$$

o, si se cancelan los electrones que aparecen en ambos lados de la ecuación,



$$2Ca + O_2 \longrightarrow 2Ca^{2+} + 2O^{2-}$$

Por último, los iones Ca^{2+} y O^{2-} se combinan para formar CaO:



$$2Ca^{2+} + 2O^{2-} \longrightarrow 2CaO$$

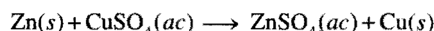
Por convenio, no se muestran las cargas en la fórmula de un compuesto iónico, por lo que el óxido de calcio normalmente se representa como CaO y no como $Ca^{2+}O^{2-}$.

El término ***reacción de oxidación*** se refiere a la *semirreacción que implica la pérdida de electrones.* Antiguamente, los químicos empleaban el término "oxidación" para expresar la combinación de elementos con oxígeno. Sin embargo, actualmente tiene un significado más amplio ya que también incluye reacciones en las que no participa el oxígeno. Una ***reacción de reducción*** es una *semirreacción que implica una ganancia de electrones.* En la formación del óxido de calcio, el calcio se oxida. Se dice que actúa como ***agente reductor*** porque *dona electrones* al oxígeno y hace que se reduzca. El oxígeno se reduce y actúa como un ***agente oxidante*** porque *acepta electrones* del calcio y hace que éste se oxide. Observe que la magnitud de la oxidación en una reacción redox debe ser igual a la magnitud de la reducción, es decir, el número de electrones que pierde un agente reductor debe ser igual al número de electrones ganados por un agente oxidante.

Los agentes oxidantes siempre se reducen, mientras que los agentes reductores siempre se oxidan. Este principio puede resultar confuso, pero simplemente es una consecuencia de las definiciones de los dos procesos.

El proceso de transferencia de electrones es más notorio en unas reacciones redox que en otras. Cuando se agrega zinc metálico a una disolución que contiene sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$), el zinc reduce al Cu^{2+} al donarle dos electrones:

Un ejercicio mnemotécnico útil para el término redox es OEPREG: La Oxidación Es Pérdida (de electrones) y la Reducción es Ganancia (de electrones).



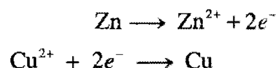
$$Zn(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow ZnSO_4(ac) + Cu(s)$$

En el proceso, la disolución pierde el color azul que denota la presencia de iones Cu^{2+} hidratados (figura 4.9):



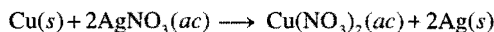
$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Las semirreacciones de oxidación y reducción son



$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

De igual manera, el cobre metálico reduce a los iones plata en una disolución de nitrato de plata ($AgNO_3$):



$$Cu(s) + 2AgNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2Ag(s)$$

o



$$Cu(s) + 2Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

Número de oxidación

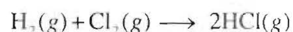
Las definiciones de oxidación y reducción, en términos de pérdida y ganancia de electrones, se aplican a la formación de compuestos iónicos como el CaO y a la reducción de iones Cu^{2+} por el Zn. Sin embargo, estas definiciones no se aplican a la formación del cloruro de hidrógeno (HCl) ni del dióxido de azufre (SO_2):

Un trozo de zinc metálico se coloca en una disolución acuosa de $CuSO_4$

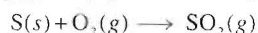
Los iones Cu^{2+} se convierten en átomos de Cu. Los átomos de Zn entran a la disolución como iones Zn^{2+}.

Cuando se coloca un trozo de alambre de Cu en una disolución acuosa de $AgNO_3$, los átomos de Cu entran a la disolución como iones Cu^{2+} y los iones Ag^+ se convierten en Ag metálica.

FIGURA 4.9 *Reacciones de desplazamiento metálico en disolución.*



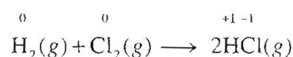
$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$



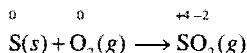
$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Como el HCl y el SO_2 no son compuestos iónicos, sino moleculares, en realidad no se transfieren electrones durante la formación de estos compuestos, lo que sí sucede en el caso del CaO. No obstante, los químicos tratan estas reacciones como reacciones redox porque experimentalmente se observa que hay una transferencia parcial de electrones (del H al Cl en el HCl, y del S al O en el SO_2).

Para tener un seguimiento de los electrones en las reacciones redox, es conveniente asignar números de oxidación a los reactivos y productos. El ***número de oxidación*** de un átomo, también llamado ***estado de oxidación***, significa el *número de cargas que tendría un átomo en una molécula (o en un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente*. Por ejemplo, las ecuaciones anteriores para la formación de HCl y SO_2 se podrían escribir como:



$$\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\overset{+1\,-1}{HCl}(g)$$



$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4\,-2}{SO_2}(g)$$

Los números colocados encima de los símbolos de los elementos son los números de oxidación. En ninguna de las dos reacciones hay cargas en los átomos de las moléculas de reactivos. Por tanto, su número de oxidación es cero. Sin embargo, para las moléculas de los productos se supone que ha habido una transferencia completa de electrones y los átomos ganaron o perdieron electrones. Los números de oxidación reflejan el número de electrones "transferidos".

Los números de oxidación permiten identificar, a simple vista, los elementos que se han oxidado y reducido. Los elementos que muestran un aumento en el número de oxidación, el hidrógeno y el azufre en los ejemplos anteriores, se han oxidado. El cloro y el oxígeno se han reducido, por lo que sus números de oxidación son menores que al inicio de la reacción. Observe que la suma de los números de oxidación del H y del Cl en el HCl (+1 y −1) es cero. Asimismo, si se añaden cargas (+4) en el S y en los dos átomos de O [2 × (−2)], el total es cero. La razón de esto es que las moléculas de HCl y SO_2 son neutras y por tanto se deben cancelar las cargas.

En este texto se utilizan las siguientes reglas para asignar el número de oxidación:

1. En los elementos libres (es decir, en estado no combinado), cada átomo tiene un número de oxidación de cero. Así, cada átomo en H_2, Br_2, Na, Be, K, O_2 y P_4 tiene el mismo número de oxidación: cero.
2. Para los iones constituidos por un solo átomo (es decir, iones monoatómicos), el número de oxidación es igual a la carga del ion. Entonces, el ion Li^+ tiene un número de oxidación de +1; el ion Ba^{2+}, +2; el ion Fe^{3+}, +3; el ion I^-, −1; el ion O^{2-}, −2 y así sucesivamente. Todos los metales alcalinos tienen un número de oxidación de +1, y todos los metales alcalinotérreos tienen un número de oxidación de +2 en sus compuestos. El aluminio tiene un número de oxidación de +3 en todos sus compuestos.
3. El número de oxidación del oxígeno es −2 en la mayoría de los compuestos (por ejemplo, MgO y H_2O), pero en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y en el ion peróxido (O_2^{2-}) es −1.
4. El número de oxidación del hidrógeno es +1, excepto cuando está enlazado con metales en compuestos binarios. En estos casos (por ejemplo, LiH, NaH, CaH_2), su número de oxidación es −1.
5. El flúor tiene un número de oxidación de −1 en *todos* sus compuestos. Los otros halógenos (Cl, Br y I) tienen números de oxidación negativos cuando se encuentran como iones halogenuro en los compuestos. Cuando están combinados con oxígeno, por ejemplo en los oxiácidos y oxianiones (véase sección 2.7), tienen números de oxidación positivos.
6. En una molécula neutra, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser cero. En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de todos los elementos debe ser igual a la carga neta del ion. Por ejemplo, en el ion amonio, NH_4^+, el número de oxidación del N es −3 y el del H es +1. Por tanto, la suma de los números de oxidación es $-3 + 4(+1) = +1$, que es igual a la carga neta del ion.
7. Los números de oxidación no tienen que ser enteros. Por ejemplo, el número de oxidación del O en el ion superóxido, O_2^- es $-\frac{1}{2}$.

En el ejemplo 4.4 se aplican estas reglas para asignar números de oxidación.

Ejemplo 4.4 Asigne el número de oxidación a todos los elementos en los siguientes compuestos y en el ion: *a)* Li_2O , *b)* HNO_3 y *c)* $Cr_2O_7^{2-}$

Razonamiento y solución Para asignar el número de oxidación de los elementos se hace referencia a las reglas anteriores. Recuerde que la suma de los números de oxidación de los elementos en una especie debe ser igual a la carga neta de dicha especie.

a) De acuerdo con la regla 2, se ve que el litio tiene número de oxidación de +1 (Li^+) y el oxígeno tiene número de oxidación de −2 (O^{2-}).

b) Ésta es la fórmula del ácido nítrico que, en solución, forma un ion H^+ y un ion NO_3^-. De la regla 4 se ve que el H tiene un número de oxidación de +1, por tanto, el otro grupo (el ion nitrato) debe tener un número de oxidación de −1. Puesto que el oxígeno tiene un número de oxidación de −2, el número de oxidación del nitrógeno (señalado como *x*) está dado por

$$-1 = x + 3(-2)$$

o

$$x = +5$$

c) De la regla 6 se ve que la suma de los números de oxidación en el ion $Cr_2O_7^{2-}$ debe ser −2. Se sabe que el número de oxidación del O es −2, así que todo lo que resta es determinar el número de oxidación del Cr, al cual se llamará *y*. La suma de los números de oxidación del ion es

$$-2 = 2(y) + 7(-2)$$

o

$$y = +6$$

Problemas similares: 4.43, 4.45.

Ejercicio Asignar números de oxidación a todos los elementos del compuesto y del ion siguientes: *a*) PF_3, *b*) MnO_4^-.

En la figura 4.10 se muestran los números de oxidación conocidos de los elementos comunes, ordenados de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica. El contenido de esta figura se puede resumir así:

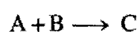
- Los elementos metálicos sólo tienen números de oxidación positivos, mientras que los elementos no metálicos pueden tener números de oxidación positivos o negativos.
- El máximo número de oxidación que puede tener un elemento de los grupos 1A al 7A es el número de su grupo en la tabla periódica. Por ejemplo, los halógenos están en el grupo 7A, por tanto su máximo número de oxidación posible es +7.
- Los metales de transición (grupos 1B, 3B al 8B) por lo general tienen varios números de oxidación.

Tipos de reacciones redox

Existen cuatro tipos comunes de reacciones redox: reacciones de combinación, reacciones de descomposición, reacciones de desplazamiento y reacciones de desproporción. Las reacciones de desplazamiento tienen una gran aplicación en la industria, por lo que se estudiarán con cierto detalle.

Reacciones de combinación

Una reacción de combinación puede representarse como

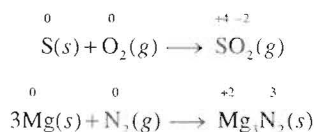


$$A + B \longrightarrow C$$

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** +1 −1																	2 **He**
3 **Li** +1	4 **Be** +2											5 **B** +3	6 **C** +4 +2 −4	7 **N** +5 +4 +3 +2 +1 −3	8 **O** +2 $-\frac{1}{2}$ −1 −2	9 **F** −1	10 **Ne**
11 **Na** +1	12 **Mg** +2											13 **Al** +3	14 **Si** +4 −4	15 **P** +5 +3 −3	16 **S** +6 +4 +2 −2	17 **Cl** +7 +6 +5 +4 +3 +1 −1	18 **Ar**
19 **K** +1	20 **Ca** +2	21 **Sc** +3	22 **Ti** +4 +3 +2	23 **V** +5 +4 +3 +2	24 **Cr** +6 +5 +4 +3 +2	25 **Mn** +7 +6 +4 +3 +2	26 **Fe** +3 +2	27 **Co** +3 +2	28 **Ni** +2	29 **Cu** +2 +1	30 **Zn** +2	31 **Ga** +3	32 **Ge** +4 −4	33 **As** +5 +3 −3	34 **Se** +6 +4 −2	35 **Br** +5 +3 +1 −1	36 **Kr** +4 +2
37 **Rb** +1	38 **Sr** +2	39 **Y** +3	40 **Zr** +4	41 **Nb** +5 +4	42 **Mo** +6 +4 +3	43 **Tc** +7 +6 +4	44 **Ru** +8 +6 +4 +3	45 **Rh** +4 +3 +2	46 **Pd** +4 +2	47 **Ag** +1	48 **Cd** +2	49 **In** +3	50 **Sn** +4 +2	51 **Sb** +5 +3 −3	52 **Te** +6 +4 −2	53 **I** +7 +5 +1 −1	54 **Xe** +6 +4 +2
55 **Cs** +1	56 **Ba** +2	57 **La** +3	72 **Hf** +4	73 **Ta** +5	74 **W** +6 +4	75 **Re** +7 +6 +4	76 **Os** +8 +4	77 **Ir** +4 +3	78 **Pt** +4 +2	79 **Au** +3 +1	80 **Hg** +2 +1	81 **Tl** +3 +1	82 **Pb** +4 +2	83 **Bi** +5 +3	84 **Po** +2	85 **At** −1	86 **Rn**

FIGURA 4.10 *Los números de oxidación de los elementos en sus compuestos. Los números de oxidación más comunes están en color.*

Si cualquiera de los reactivos A o B es un elemento, la reacción es de tipo redox por naturaleza. Las ***reacciones de combinación*** son aquellas en las que *dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto.* En la figura 4.11 se muestran algunas reacciones de combinación características. Por ejemplo,

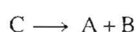


$$\overset{0}{\mathrm{S}}(s)+\overset{0}{\mathrm{O}}_2(g) \longrightarrow \overset{+4}{\mathrm{S}}\overset{-2}{\mathrm{O}}_2(g)$$

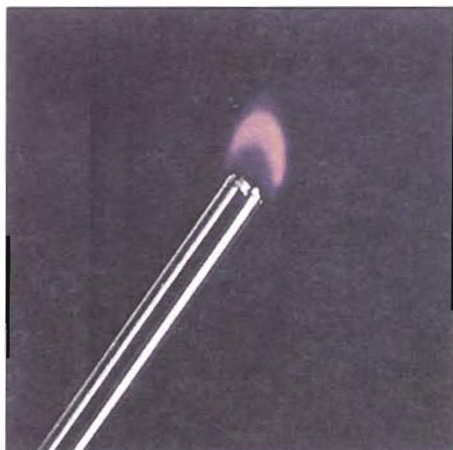
$$3\overset{0}{\mathrm{Mg}}(s)+\overset{0}{\mathrm{N}}_2(g) \longrightarrow \overset{+2}{\mathrm{Mg}}_3\overset{-3}{\mathrm{N}}_2(s)$$

Reacciones de descomposición

Las reacciones de descomposición son lo opuesto de las reacciones de combinación. Concretamente, una ***reacción de descomposición*** *es la ruptura de un compuesto en dos o más componentes:*



$$\mathrm{C} \longrightarrow \mathrm{A}+\mathrm{B}$$



a)



b)

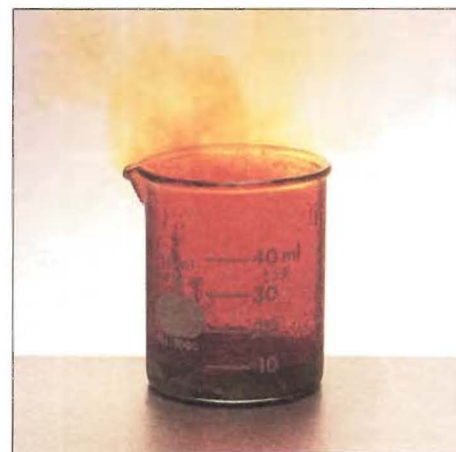


c)

FIGURA 4.11 *Algunas reacciones redox de combinación. a) Hidrógeno gaseoso quemándose en aire para formar agua. b) Azufre quemándose en aire para formar dióxido de azufre. c) Magnesio quemándose en aire para formar óxido de magnesio y nitruro de magnesio. d) Sodio quemándose en cloro para formar cloruro de sodio. e) Aluminio reaccionando con bromo para formar bromuro de aluminio.*

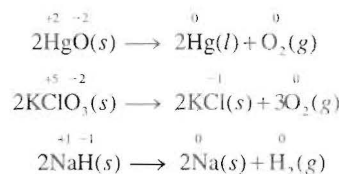


d)



e)

Si cualquiera de los productos A o B es un elemento, entonces la reacción es redox por naturaleza (figura 4.12). Por ejemplo



$$\overset{+2}{2Hg}\overset{-2}{O}(s) \longrightarrow \overset{0}{2Hg}(l) + \overset{0}{O_2}(g)$$

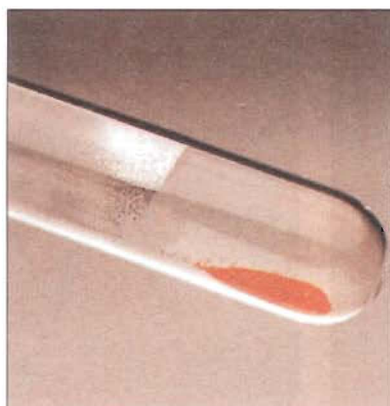
$$2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3}(s) \longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl}(s) + \overset{0}{3O_2}(g)$$

$$\overset{+1}{2Na}\overset{-1}{H}(s) \longrightarrow \overset{0}{2Na}(s) + \overset{0}{H_2}(g)$$

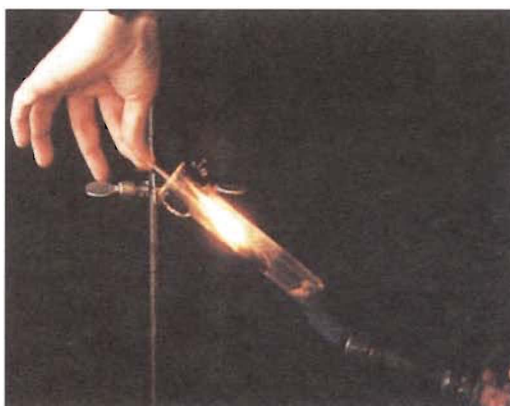
Observe que sólo se indican los números de oxidación en los elementos que se oxidan o se reducen. Así, en la descomposición del $KClO_3$ no se indica el número de oxidación del potasio.

Reacciones de desplazamiento

En una ***reacción de desplazamiento,*** *un ion (o átomo) de un compuesto se reemplaza por un ion (o átomo) de otro elemento:*



a)



b)

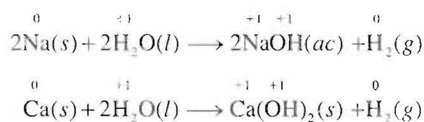
FIGURA 4.12 *a) Con el calentamiento, el óxido de mercurio(II) (HgO) se descompone para formar mercurio y oxígeno. b) Al calentar el clorato de potasio ($KClO_3$) se forma oxígeno, que permite la combustión de la astilla.*



$$A + BC \longrightarrow AC + B$$

La mayoría de las reacciones de desplazamiento se agrupan en tres categorías: desplazamiento de hidrógeno, desplazamiento de metal y desplazamiento de halógeno.

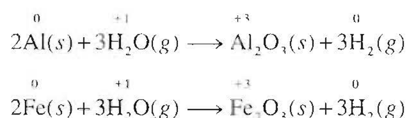
1. Desplazamiento de hidrógeno. Todos los metales alcalinos y algunos metales alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba), que son los más reactivos de los elementos metálicos, desplazarán al hidrógeno del agua fría (figura 4.13):



$$\overset{0}{2Na}(s) + 2\overset{+1}{H_2}O(l) \longrightarrow 2\overset{+1}{Na}O\overset{+1}{H}(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

$$\overset{0}{Ca}(s) + 2\overset{+1}{H_2}O(l) \longrightarrow \overset{+1}{Ca}(O\overset{+1}{H})_2(s) + \overset{0}{H_2}(g)$$

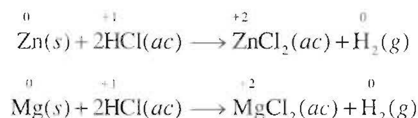
Los metales menos reactivos, como el aluminio y el hierro, reaccionan con vapor de agua para formar hidrógeno gaseoso:



$$2\overset{0}{Al}(s) + 3\overset{+1}{H_2}O(g) \longrightarrow \overset{+3}{Al_2}O_3(s) + 3\overset{0}{H_2}(g)$$

$$2\overset{0}{Fe}(s) + 3\overset{+1}{H_2}O(g) \longrightarrow \overset{+3}{Fe_2}O_3(s) + 3\overset{0}{H_2}(g)$$

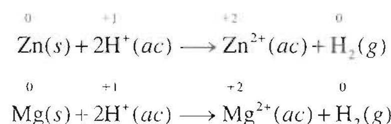
Muchos metales, incluidos los que no reaccionan con el agua, son capaces de desplazar al hidrógeno de los ácidos. Por ejemplo, el zinc (Zn) y el magnesio (Mg) no reaccionan con el agua, pero sí con el ácido clorhídrico, como se muestra:



$$\overset{0}{Zn}(s) + 2\overset{+1}{H}Cl(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Zn}Cl_2(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

$$\overset{0}{Mg}(s) + 2\overset{+1}{H}Cl(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}Cl_2(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

Las ecuaciones iónicas son



$$\overset{0}{Zn}(s) + 2\overset{+1}{H^+}(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Zn^{2+}}(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

$$\overset{0}{Mg}(s) + 2\overset{+1}{H^+}(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Mg^{2+}}(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

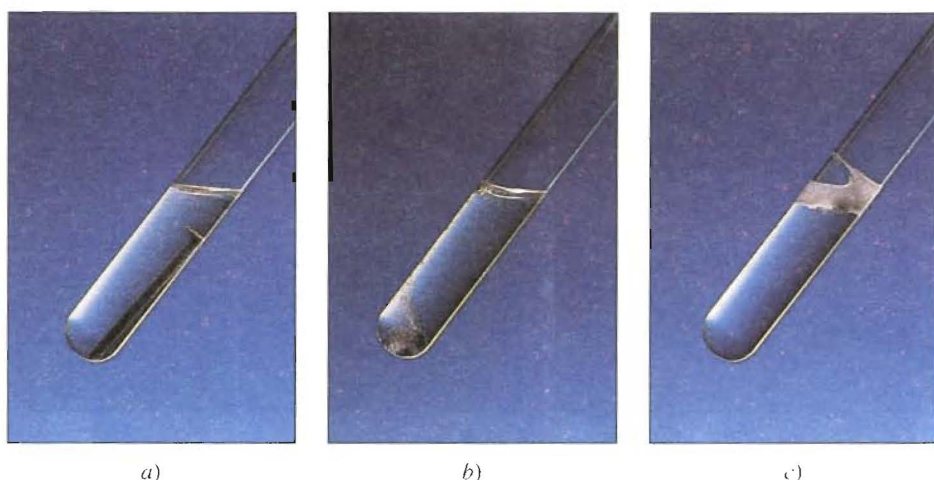


a)



b)

FIGURA 4.13 *Reacciones de a) sodio (Na) y b) calcio (Ca) con agua fría. Observe que la reacción es más violenta con Na que con Ca.*



a) b) c)

FIGURA 4.14 *Reacciones de a) hierro (Fe), b) zinc (Zn) y c) magnesio (Mg) con ácido clorhídrico para formar hidrógeno gaseoso y los cloruros metálicos ($FeCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$). La reactividad de estos metales se manifiesta en la velocidad con que se desprende el hidrógeno gaseoso, que es más lenta para el metal menos reactivo, el Fe, y más rápida para el Mg, un metal más reactivo.*

En la figura 4.14 se muestran las reacciones entre el ácido clorhídrico (HCl) y el hierro (Fe), el zinc (Zn) y el magnesio (Mg). Estas reacciones se utilizan para preparar hidrógeno gaseoso en el laboratorio. Algunos metales como cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au), no desplazan al hidrógeno cuando se ponen en contacto con ácido clorhídrico.

2. Desplazamiento de metal. Un metal de un compuesto también puede ser desplazado por otro metal en estado libre. Ya se han visto ejemplos de reemplazo de iones de cobre por zinc y de iones de plata por cobre (véase página 117). Si se invierten los papeles de los metales, la reacción no se lleva a cabo. Así, el cobre metálico no desplazará a los iones de zinc del sulfato de zinc y la plata metálica no desplazará a los iones de cobre del nitrato de cobre.

Una forma sencilla de predecir si realmente va a ocurrir una reacción de desplazamiento de un metal o una reacción de desplazamiento de hidrógeno, es referirse a una ***serie de actividad*** (algunas veces denominada *serie electroquímica*). Esta serie se muestra en la figura 4.15. Una serie de actividad es, básicamente, un *resumen conveniente de los resultados de muchas posibles reacciones de desplazamiento* semejantes a las ya descritas. De acuerdo con esta serie, cualquier metal que se ubique arriba del hidrógeno lo desplazará del agua o de un ácido, pero los metales situados abajo del hidrógeno no reaccionarán ni con agua ni con ácidos. De hecho, cualquier especie de la serie reaccionará con alguna otra especie (en un compuesto) que se encuentre abajo de ella. Por ejemplo, el Zn está arriba del Cu, por tanto, el zinc metálico desplazará a los iones cobre del sulfato de cobre.

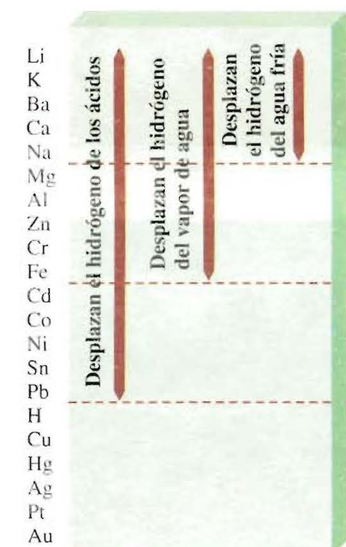


FIGURA 4.15 *La serie de actividad de los metales. Los metales están ordenados de acuerdo con su capacidad para desplazar al hidrógeno de un ácido o del agua. El Li (litio) es el metal más reactivo y el Au (oro) es el menos reactivo.*

Las reacciones de desplazamiento de metal tienen muchas aplicaciones en los procesos metalúrgicos, en los cuales es importante separar metales puros de sus minerales. Por ejemplo, el vanadio se obtiene por tratamiento de óxido de vanadio (V) con calcio metálico:



$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$

De igual manera, el titanio se obtiene a partir del cloruro de titanio (IV), de acuerdo con la reacción



$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

En cada caso, el metal que actúa como agente reductor está situado arriba del metal que ha sido reducido (es decir, el Ca está arriba del V, y el Mg está arriba del Ti) en la serie de actividad. En el capítulo 20 se verán más ejemplos de este tipo de reacción.



a)



b)

FIGURA 4.16 *a) Una disolución acuosa de KBr. b) Después de burbujear cloro gaseoso a la disolución, la mayor parte de los iones bromuro se convierten en bromo líquido (se oxidan), que es ligeramente soluble en agua.*

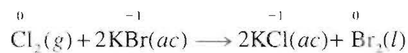
3. Desplazamiento de halógeno. El comportamiento de los halógenos en las reacciones de desplazamiento de halógenos se puede resumir en otra serie de actividad:



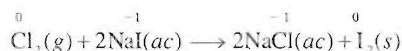
$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

Los halógenos.

La fuerza de estos elementos como agentes oxidantes disminuye conforme se avanza del flúor al yodo en el grupo 7A, así el flúor molecular puede reemplazar a los iones cloruro, bromuro y yoduro en disolución. De hecho, el flúor molecular es tan reactivo que también ataca al agua, por lo que estas reacciones no pueden efectuarse en disolución acuosa. Por otro lado, el cloro molecular puede desplazar a los iones bromuro y yoduro en disolución acuosa, como se muestra en la figura 4.16. Las ecuaciones de desplazamiento son



$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2K\overset{-1}{Br}(ac) \longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl}(ac) + \overset{0}{Br_2}(l)$$

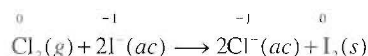


$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2Na\overset{-1}{I}(ac) \longrightarrow 2Na\overset{-1}{Cl}(ac) + \overset{0}{I_2}(s)$$

Las ecuaciones iónicas son

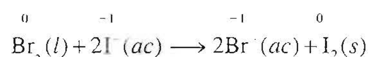


$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{Br}(ac) \longrightarrow 2\overset{-1}{Cl^-}(ac) + \overset{0}{Br_2}(l)$$



$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{I^-}(ac) \longrightarrow 2\overset{-1}{Cl^-}(ac) + \overset{0}{I_2}(s)$$

En cambio, el bromo molecular puede desplazar al ion yoduro en disolución:



$$\overset{0}{Br_2}(l) + 2\overset{-1}{I^-}(ac) \longrightarrow 2\overset{-1}{Br^-}(ac) + \overset{0}{I_2}(s)$$

Si se invierten los papeles de los halógenos, la reacción no se produce. Así, el bromo no puede desplazar a los iones cloruro y el yodo no puede desplazar a los iones bromuro y cloruro.



FIGURA 4.17 *Manufactura industrial de bromo líquido mediante la oxidación, con cloro gaseoso, de una disolución acuosa que contiene iones Br^-.*

Las reacciones de desplazamiento de halógeno tienen una aplicación industrial directa. Los halógenos, como grupo, son los elementos no metálicos más reactivos. Todos ellos son agentes oxidantes fuertes. Como consecuencia, se encuentran en la naturaleza en forma combinada (con metales) como halogenuros pero nunca como elementos libres. De estos cuatro elementos, el cloro es, con mucho, la sustancia química industrial más importante. En 1999 su producción anual en Estados Unidos fue de 25 mil de millones de toneladas, ocupando el décimo lugar entre los productos químicos industriales más importantes. La producción anual de bromo es de sólo una centésima parte de la del cloro, y la producción de flúor y de yodo es aun menor.

Para recuperar los halógenos de sus halogenuros se requiere de un proceso de oxidación, el cual se representa como



$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e$$

donde X indica un halógeno. El agua de mar y la salmuera natural (por ejemplo, el agua subterránea en contacto con depósitos salinos) son fuentes ricas en iones Cl^-, Br^- y I^-. Los minerales como la fluorita (CaF_2) y la creolita (Na_3AlF_6) se utilizan en la obtención de flúor. Como el flúor es el agente oxidante más fuerte conocido, no hay manera de convertir los iones F^- en F_2 por medios químicos. La única manera de efectuar la oxidación es mediante procesos electrolíticos, que se estudiarán con detalle en el capítulo 19. El cloro, al igual que el flúor, se produce en la industria por medio de procesos electrolíticos.

El bromo es un líquido fumante de color rojizo.

El bromo se prepara industrialmente por la oxidación de iones Br^- con cloro, que es un agente oxidante lo suficientemente fuerte como para oxidar a los iones Br^- pero no al agua:



$$2Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(l) + 2e$$

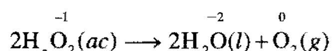
Una de las fuentes más ricas de iones Br^- es el Mar Muerto, aproximadamente 4 000 partes por millón (ppm) en masa de todas las sustancias disueltas es Br. Después de la oxidación de los iones Br^-, el bromo se separa de la solución insuflando aire sobre ella y, posteriormente, la mezcla de aire y bromo se enfría para condensar el bromo (figura 4.17).

El yodo también se prepara a partir del agua de mar y de la salmuera natural, por oxidación de los iones I^- con cloro. Como invariablemente están presentes los iones Br^- y I^- en la misma fuente, ambos son oxidados con cloro. Sin embargo, es relativamente fácil separar el Br_2 del I_2 porque el yodo es un sólido escasamente soluble en agua. El proceso de insuflado de aire removerá la mayor parte del bromo formado, pero no afectará al yodo.

Reacción de desproporción

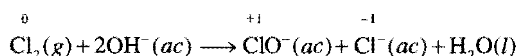
La reacción de desproporción (o de dismutación) es un tipo especial de reacción de desproporción redox. En una ***reacción de desproporción***, *un mismo elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo.* En una reacción de desproporción un reactivo *siempre* contiene un elemento que puede tener por lo menos tres estados de oxidación. El elemento mismo está en un estado de oxidación intermedio, es decir, pueden existir estados de oxidación superior e inferior para el mismo elemento. La descomposición del peróxido de hidrógeno es un ejemplo de una reacción de desproporción:

Elementos que es más probable que experimenten dismutación.



$$2H_2\overset{-1}{O}_2(ac) \longrightarrow 2H_2\overset{-2}{O}(l) + \overset{0}{O}_2(g)$$

Aquí, el número de oxidación del oxígeno en el reactivo (–1) puede aumentar a cero en el O_2 y, al mismo tiempo, disminuir a –2 en el H_2O. Otro ejemplo es la reacción entre el cloro molecular y el NaOH en disolución:



$$\overset{0}{Cl}_2(g) + 2OH^-(ac) \longrightarrow \overset{+1}{Cl}O^-(ac) + \overset{-1}{Cl}^-(ac) + H_2O(l)$$

Esta reacción describe la formación de los agentes blanqueadores caseros. El ion hipoclorito (ClO^-) es el que oxida las sustancias coloridas en las manchas, convirtiéndolas en compuestos incoloros.

Por último, es interesante comparar las reacciones redox con las reacciones ácido-base. Ambas reacciones son similares en cuanto a que las reacciones ácido-base implican la transferencia de protones, en tanto que en las reacciones redox se transfieren electrones. Sin embargo, mientras que las reacciones ácido-base son fáciles de reconocer (ya que en ellas siempre participa un ácido y una base), no hay un procedimiento sencillo que permita identificar un proceso redox. La única manera segura es comparando los números de oxidación de todos los elementos presentes en los reactivos y los productos. Cualquier cambio en el número de oxidación *garantiza* que la reacción es de carácter redox, por naturaleza.

Los distintos tipos de reacciones redox se ilustran con los ejemplos siguientes.

Ejemplo 4.5 Clasifique las siguientes reacciones redox e indique los cambios ocurridos en los números de oxidación de los elementos:

a) $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$

b) $6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$

c) $Ni(s) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Pb(s) + Ni(NO_3)_2(ac)$

d) $2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$

Razonamiento y solución *a)* Ésta es una reacción de descomposición ya que un solo tipo de reactivo se convierte en dos productos distintos. El número de oxidación del N cambia desde +1 a 0, mientras que el del O cambia de –2 a 0.

b) Ésta es una reacción de combinación (dos reactivos forman un solo producto). El número de oxidación del Li cambia desde 0 a +1, mientras que el del N cambia de 0 a −3.

c) Ésta es una reacción de desplazamiento de metal. El Ni metálico reemplaza (reduce) al ion Pb^{2+}. El número de oxidación del Ni aumenta desde 0 a +2 mientras que el del Pb disminuye desde +2 a 0.

d) El número de oxidación del N es +4 en el NO_2, +3 en HNO_2 y +5 en HNO_3. Puesto que el número de oxidación del N aumenta y disminuye, ésta es una reacción de desproporción.

Problemas similares: 4.51, 4.52.

Ejercicio Identifique los siguientes tipos de reacciones redox:

a) $Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$

b) $S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$

c) $2CuCl \longrightarrow Cu + CuCl_2$

d) $2Ag + PtCl \longrightarrow 2AgCl + Pt$

En la sección La química en acción de la página 129 se describe la forma en que la ley hace uso de una reacción redox para aprehender a los conductores ebrios.

4.5 Concentración de disoluciones

Para estudiar la estequiometría en disoluciones, es necesario conocer la cantidad de los reactivos presentes en una disolución y saber controlar las cantidades utilizadas de reactivos para llevar a cabo una reacción en disolución acuosa.

La ***concentración de una disolución*** es *la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente o de disolución.* (Para este análisis se supondrá que el soluto es un líquido o un sólido y el disolvente es un líquido). La concentración de una disolución se puede expresar en muchas formas distintas, como se verá en el capítulo 12. Aquí, se va a considerar una de las unidades más utilizadas en la química, la ***molaridad (M)***, o ***concentración molar***, que es *el número de moles de soluto en 1 litro (L) de disolución.* La molaridad se define por la ecuación

$$M = \text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de soln}} \tag{4.1}$$

donde "soln" significa "disolución". Así, una disolución 1.46 molar de glucosa ($C_6H_{12}O_6$), escrita como 1.46 M de $C_6H_{12}O_6$, contiene 1.46 moles de soluto ($C_6H_{12}O_6$) en 1 L de la disolución; una disolución 0.52 molar de urea [$(NH_2)_2CO$], escrita como 0.52 M de $(NH_2)_2CO$, contiene 0.52 moles de $(NH_2)_2CO$ (el soluto) en 1 L de disolución y así sucesivamente.

Por supuesto que no siempre se trabaja con volúmenes de disolución exactamente de 1 L. Esto no representa problema alguno si se hace la conversión del volumen de la disolución a litros. Así, una disolución de 500 mL que contiene 0.730 moles de $C_6H_{12}O_6$ también tiene una concentración 1.46 M:

$$M = \text{molaridad} = \frac{0.730 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}}$$

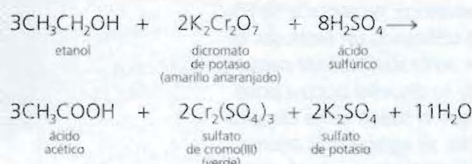
$$= 1.46 \text{ mol / L} = 1.46\ M$$

La química en acción

Analizador del aliento

Cada año, en Estados Unidos mueren aproximadamente 25 000 personas y más de 50 000 resultan lesionadas a causa de los conductores ebrios. A pesar de los esfuerzos realizados para educar al público acerca del peligro que representa manejar cuando se está intoxicado y de las sanciones que se imponen a los conductores ebrios, las autoridades aún tienen mucho por hacer para quitar de las carreteras de este país a los conductores ebrios.

La policía utiliza a menudo un dispositivo llamado analizador de aliento para examinar a los conductores que se sospecha están ebrios. El fundamento químico de este dispositivo es una reacción redox. Una muestra de aliento del conductor se introduce en el analizador de aliento, donde se trata con una disolución ácida de dicromato de potasio. El alcohol (etanol) en el aliento es convertido en ácido acético, como se muestra en la siguiente ecuación:



En esta reacción, el etanol se oxida hasta ácido acético y el cromo(VI) del ion dicromato, de color amarillo anaranjado, se reduce a ion crómico(III), de color verde, (véase figura 4.22). El nivel de alcohol en la sangre del conductor se puede determinar fácilmente midiendo la magnitud de este cambio de color (el cual se lee en una escala calibrada del instrumento). El límite legal aceptado para el contenido de alcohol en la sangre en Estados Unidos es de 0.1% en masa. Cualquier valor que exceda este límite se considera como intoxicación.

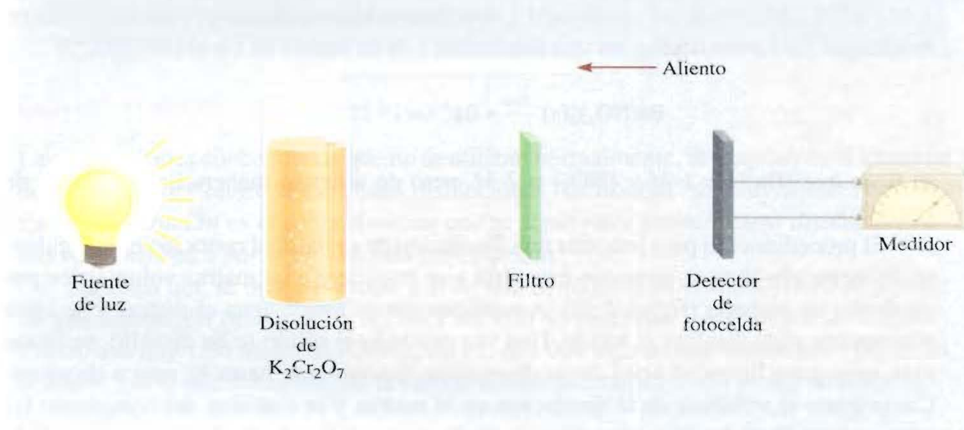
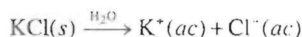


Diagrama de un analizador de aliento. El alcohol presente en el aliento del conductor se hace reaccionar con una disolución de dicromato de potasio. El cambio de absorción de luz se registra en el detector y se muestra en un dispositivo donde se lee directamente el contenido de alcohol en la sangre. El filtro selecciona la longitud de onda a la cual se hace la medición.

Como se puede ver, la unidad de molaridad es moles por litro, por lo que una disolución de 500 mL que contiene 0.730 moles de $C_6H_{12}O_6$ equivale a 1.46 mol/L o 1.46 M. Observe que, al igual que la densidad, la concentración es una propiedad intensiva, por lo que su valor no depende de la cantidad de disolución.

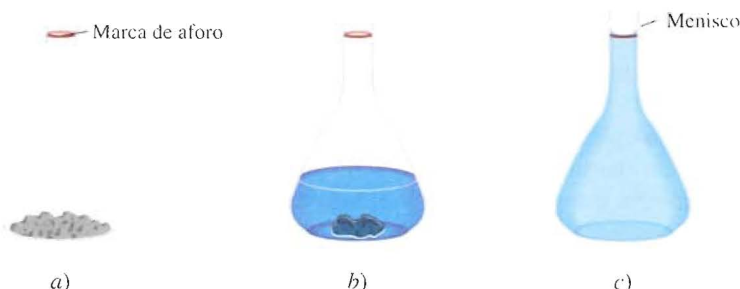
El número de moles está dado por el producto del volumen (L) × la molaridad.

Es importante recordar que la molaridad sólo se refiere a la cantidad de soluto originalmente disuelto en agua y no toma en cuenta los procesos subsecuentes, como la disociación de una sal o la ionización de un ácido. Tanto la glucosa como la urea son no electrólitos, por lo que una disolución 1.00 M de urea tiene 1.00 mol de moléculas de urea en 1 L de disolución. Sin embargo, considere lo que sucede cuando una muestra de cloruro de potasio (KCl), un electrólito fuerte, se disuelve en suficiente agua para hacer una disolución 1 M:


$$KCl(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Puesto que el KCl es un electrólito fuerte, se disocia totalmente en la disolución. Entonces, una disolución de KCl 1 M contiene 1 mol de iones K^+ y 1 mol de iones Cl^-; no hay unidades de KCl presentes. La concentración de los iones puede expresarse como $[K^+]$ =

FIGURA 4.18 *Procedimiento para preparar una disolución de molaridad conocida. a) Una cantidad conocida de un soluto sólido se coloca en el matraz volumétrico; en seguida se añade agua utilizando un embudo. b) El matraz se agita suavemente para que el sólido se disuelva poco a poco. c) Una vez que el sólido se ha disuelto por completo, se agrega más agua hasta el nivel de la marca de aforo. Conociendo el volumen de la disolución y la cantidad de soluto disuelto, se puede calcular la molaridad de la solución preparada.*



1 *M* y [Cl^-] 1 *M*, donde los corchetes [ ] indican que la concentración está expresada en molaridad. En forma similar, en una disolución 1 *M* de nitrato de bario [$Ba(NO_3)_2$]



$$Ba(NO_3)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2NO_3^-(ac)$$

se tiene que [Ba^{2+}] = 1 *M* y [NO_3^-] = 2 *M*, pero de ninguna manera hay unidades de $Ba(NO_3)_2$.

Por lo general, es más conveniente medir el volumen de un líquido que determinar su masa.

El procedimiento para preparar una disolución de molaridad conocida es el siguiente. Primero, el soluto se pesa con exactitud y se transfiere a un matraz volumétrico por medio de un embudo (figura 4.18). A continuación se añade agua al matraz y se agita suavemente para disolver el sólido. Una vez que *todo* el sólido se ha disuelto, se añade más agua para llevar el nivel de la disolución exactamente hasta la marca de aforo. Conociendo el volumen de la disolución en el matraz y la cantidad del compuesto (el número de moles) disuelto, se puede calcular la molaridad de la disolución empleando la ecuación (4.1). Observe que en este procedimiento no es necesario conocer la cantidad de agua agregada, en tanto se conozca el volumen final de la disolución.



Preparación de una disolución

El ejemplo 4.6 muestra cómo preparar una disolución de molaridad conocida.



Disolución de $K_2Cr_2O_7$.

Ejemplo 4.6 ¿Cuántos gramos de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se requieren para preparar 250 mL de una disolución cuya concentración sea 2.16 *M*?

Razonamiento y solución Para este problema es necesario hacer la conversión de volumen y concentración a número de moles y, después, a gramos. Primero se determina el número de moles de $K_2Cr_2O_7$ que hay en 250 mL de disolución 2.16 *M*:

$$\text{moles de } K_2Cr_2O_7 = 250 \text{ mL soln} \times \frac{2.16 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1000 \text{ mL soln}}$$
$$= 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

La masa molar del $K_2Cr_2O_7$ es 294.2 g, por lo que, la masa necesaria se calcula

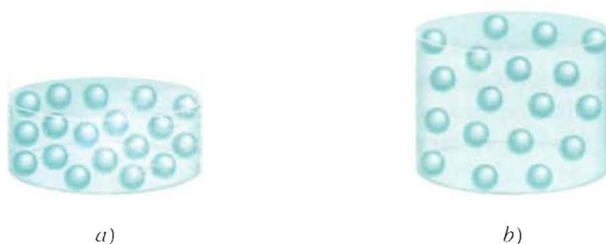


FIGURA 4.19 *En la dilución de una disolución más concentrada a) a una menos concentrada b) no cambia el número total de partículas (18) de soluto.*

$$\text{gramos de } K_2Cr_2O_7 \text{ requeridos} = 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{294.2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}$$

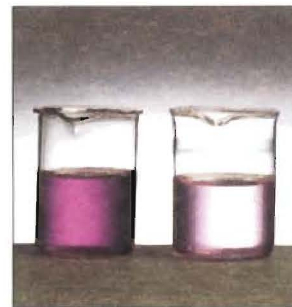
$$= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

Problemas similares: 4.58, 4.59.

Ejercicio ¿Cuál es la molaridad de una disolución de 85.0 mL de etanol (C_2H_5OH) que contiene 1.77 g de etanol?

Dilución de disoluciones

Las disoluciones concentradas que no se utilizan normalmente, se guardan en el almacén del laboratorio. Con frecuencia estas disoluciones "de reserva" se diluyen antes de utilizarlas. La ***dilución*** es *el procedimiento que se sigue para preparar una disolución menos concentrada a partir de una más concentrada.*



Dos disoluciones de $KMnO_4$ de diferente concentración.

Suponga que se desea preparar 1 L de una disolución de $KMnO_4$ 0.400 *M* a partir de una disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M*. Para ello se necesitan 0.400 moles de $KMnO_4$. Puesto que hay 1.00 moles de $KMnO_4$ en 1 L (o 1 000 mL) de una disolución 1.00 *M*, en 0.400 × 1 000 mL o 400 mL, de la misma disolución, habrá 0.400 moles de $KMnO_4$:

$$\frac{1.00 \text{ mol}}{1\,000 \text{ mL soln}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{400 \text{ mL soln}}$$

Por tanto, se deben tomar 400 mL de la disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M* y diluirlos hasta 1 000 mL adicionando agua (en un matraz volumétrico de 1 L). Este método da 1 L de la solución deseada de $KMnO_4$ 0.400 *M*.

Al efectuar un proceso de dilución, conviene recordar que al agregar más disolvente a una cantidad dada de la disolución concentrada, su concentración cambia (disminuye) sin que cambie el número de moles de soluto presente en la disolución (figura 4.19). En otras palabras,

$$\text{moles de soluto antes de la dilución} = \text{moles de soluto después de la dilución}$$

Puesto que la molaridad se define como los moles de soluto en un litro de disolución, el número de moles de soluto está dado por

$$\underbrace{\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de soln}}}_{M} \times \underbrace{\text{volumen de soln (en litros)}}_{V} = \text{moles de soluto}$$

o

$$MV = \text{moles de soluto}$$

Como todo el soluto proviene de la disolución concentrada original, se concluye que

$$\underset{\substack{\text{Moles de soluto}\\ \text{antes de la dilución}}}{M_iV_i} = \underset{\substack{\text{moles de soluto}\\ \text{después de la dilución}}}{M_fV_f} \quad (4.2)$$

donde M_i y M_f son las concentraciones molares de la disolución inicial y final, y V_i y V_f son los volúmenes respectivos de la disolución inicial y final. Desde luego, las unidades de V_i y V_f deben ser las mismas (mL o L) para que los cálculos funcionen. Para verificar que los resultados sean razonables, se debe asegurar que $M_i > M_f$ y $V_f > V_i$.

En el siguiente ejemplo se muestra la aplicación de la ecuación (4.2).

Ejemplo 4.7 Describa cómo prepararía 5.00×10^2 mL de una disolución de H_2SO_4 1.75 *M*, a partir de una disolución concentrada de H_2SO_4 8.61 *M*.

Razonamiento y solución Como la concentración de la disolución final es menor que la de la disolución original, éste es un proceso de dilución. Se inician los cálculos anotando los datos del modo siguiente:

$$M_i = 8.61\ M \qquad M_f = 1.75\ M$$

$$V_i = ? \qquad V_f = 5.00 \times 10^2\ \text{mL}$$

Sustituyendo en la ecuación (4.2)

$$(8.61\ M)(V_i) = (1.75\ M)(5.00 \times 10^2\ \text{mL})$$

$$V_i = \frac{(1.75\ M)(5.00 \times 10^2\ \text{mL})}{8.61\ \text{M}}$$

$$= 102\ \text{mL}$$

Por tanto, para obtener la concentración deseada se deben diluir 102 mL de la disolución de H_2SO_4 8.61 *M* con suficiente agua para obtener un volumen final de 5.00×10^2 mL en un matraz volumétrico de 500 mL.

Comentario El volumen final es mayor que el volumen inicial, por lo tanto la respuesta es razonable.

Problemas similares: 4.67, 4.68.

Ejercicio ¿Cómo prepararía 2.00×10^2 mL de una disolución de NaOH 0.866 *M*, a partir de una disolución concentrada 5.07 *M*?

Ahora que se ha estudiado la concentración y dilución de las disoluciones, se analizarán los aspectos cuantitativos de las reacciones que ocurren en disolución acuosa, es decir, la *estequiometría de las disoluciones*. Las secciones 4.6 a 4.8 se centran en dos técnicas para estudiar la estequiometría de las disoluciones: el análisis gravimétrico y la valoración. Estas dos técnicas son las herramientas básicas del ***análisis cuantitativo***, que se ocupa de la *determinación de la cantidad o concentración de una sustancia en una muestra*.

4.6 Análisis gravimétrico

El ***análisis gravimétrico*** es *una técnica analítica que se basa en la medición de masa.* Un tipo de experimento en análisis gravimétrico implica la formación, separación y determinación de la masa de un precipitado. Generalmente este procedimiento se aplica a compuestos iónicos. Una muestra de una sustancia de composición desconocida se disuelve en agua y se convierte en precipitado al hacerla reaccionar con otra sustancia. El precipitado se filtra, se seca y se pesa. Conociendo la masa y la fórmula química del precipitado formado, es posible calcular la masa de un componente químico determinado (es decir, el catión o el anión) en la muestra original. Por último, a partir de la masa del componente y de la masa de la muestra original, se determina la composición porcentual en masa del componente en el compuesto original.

La siguiente reacción se estudia con mucha frecuencia en el análisis gravimétrico debido a que los reactivos se pueden obtener en forma pura



$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \longrightarrow NaNO_3(ac) + AgCl(s)$$

La ecuación iónica neta es



$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

El precipitado es el cloruro de plata (véase tabla 4.2). Por ejemplo, si se quiere determinar *experimentalmente* el porcentaje en masa de Cl en una muestra de NaCl, primero se pesará con exactitud la muestra de NaCl y luego se disolverá en agua. A continuación se agrega suficiente disolución de $AgNO_3$ a la disolución de NaCl para precipitar, como AgCl, todos los iones Cl^- que se encuentren en la disolución. En este procedimiento, el NaCl es el reactivo limitante y el $AgNO_3$ es el reactivo en exceso. El precipitado de AgCl se separa de la disolución por filtración, se seca y se pesa. Con los datos de la masa de AgCl se puede calcular la masa de Cl, utilizando para ello el porcentaje en masa de Cl en el AgCl. Puesto que esta misma cantidad de Cl estaba presente en la muestra original de NaCl, se puede calcular el porcentaje en masa de Cl en el NaCl. En la figura 4.20 se muestra este procedimiento.

El análisis gravimétrico es una técnica muy exacta, ya que la masa de la muestra se puede medir con bastante exactitud. Sin embargo, este procedimiento sólo puede aplicarse en reacciones que llegan a completarse o tienen un rendimiento cercano al 100%. Así, si el AgCl fuera ligeramente soluble en lugar de ser insoluble, no sería posible eliminar todos los iones Cl^- de la disolución de NaCl y los cálculos subsecuentes serían erróneos.

El siguiente ejemplo muestra los cálculos implicados en un experimento gravimétrico.

Ejemplo 4.8 Una muestra de 0.5662 g de un compuesto iónico que contiene iones cloruro y un metal desconocido se disuelve en agua y se trata con un exceso de $AgNO_3$. Si se forma un precipitado de AgCl que pesa 1.0882 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Cl en el compuesto original?

Razonamiento y solución Primero se determina la masa del Cl en el AgCl (que es, también la masa de Cl en el compuesto original debido a que todos los iones Cl^- se convierten en AgCl) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3.10. Se multiplica la masa de AgCl por el porcentaje en masa de Cl en el AgCl:


a)


b)


c)

FIGURA 4.20 *Etapas fundamentales del análisis gravimétrico. a) Una disolución que contiene una cantidad conocida de NaCl en un vaso de precipitados. b) Precipitación de AgCl al agregar una disolución de $AgNO_3$ por medio de una probeta. En esta reacción, el $AgNO_3$ es el reactivo en exceso y el NaCl es el reactivo limitante. c) La disolución que contiene el precipitado de AgCl se filtra a través de un crisol de disco sinterizado previamente pesado, que permite el paso del líquido (pero no del precipitado). El crisol se quita del aparato, se seca en una estufa y se pesa de nuevo. La diferencia entre esta masa y la del crisol vacío es la masa del precipitado de AgCl.*

$$\text{masa de Cl} = 1.0882 \text{ g AgCl} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143.4 \text{ g AgCl}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}}{1 \text{ mol AgCl}} \times \frac{35.45 \text{ g Cl}}{1 \text{ mol Cl}}$$

$$= 0.2690 \text{ g Cl}$$

A continuación se calcula el porcentaje en masa del Cl en la muestra desconocida

$$\% \text{ en masa de Cl} = \frac{\text{masa de Cl}}{\text{masa de la muestra}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.2690 \text{ g}}{0.5662 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 47.51\%$$

Problema similar: 4.74.

Comentario Para comparar, calcule el porcentaje en masa de Cl en el KCl.

Ejercicio Una muestra de 0.3220 g de un compuesto iónico que contiene el ion bromuro (Br^-) se disuelve en agua y se trata con un exceso de $AgNO_3$. Si la masa del precipitado de AgBr formado es de 0.6964 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Br en el compuesto original?

Observe que el análisis gravimétrico no establece totalmente la identidad de la sustancia desconocida. Así, en el ejemplo 4.8 no se sabe cuál es el catión. Sin embargo, conocer el porcentaje en masa de Cl ayuda bastante a limitar las posibilidades. Como no

hay dos compuestos que teniendo el mismo anión (o catión) tengan la misma composición porcentual en masa, la comparación del porcentaje en masa obtenido del análisis gravimétrico con la masa calculada a partir de una serie de compuestos conocidos revelará la identidad del compuesto desconocido.

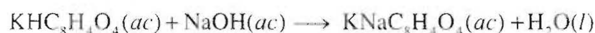
4.7 Valoraciones ácido-base

Los estudios cuantitativos de las reacciones de neutralización ácido-base se llevan a cabo en forma adecuada por medio de una técnica conocida como valoración. En una ***valoración***, *una disolución de concentración exactamente conocida, denominada* ***disolución patrón***, *se agrega en forma gradual a otra disolución de concentración desconocida hasta que la reacción química entre las dos disoluciones se complete*. Si se conoce el volumen de la disolución patrón y de la disolución desconocida que se utilizaron en la valoración, además de conocer la concentración de la disolución patrón, se puede calcular la concentración de la disolución desconocida.

El hidróxido de sodio es una de las bases más utilizadas en el laboratorio. Sin embargo, es difícil obtener el hidróxido de sodio sólido en forma pura porque tiende a absorber agua del aire y sus disoluciones reaccionan con dióxido de carbono. Por ello, una disolución de hidróxido debe ser *valorada* antes de utilizarse en un trabajo analítico preciso. Las disoluciones de hidróxido de sodio se pueden valorar al titularlas contra una disolución ácida de concentración exactamente conocida. El ácido que se elige con mayor frecuencia es un ácido monoprótico llamado ftalato ácido de potasio (KHF), cuya fórmula molecular es $KHC_8H_4O_4$. El KHF es un sólido blanco, soluble, que se consigue comercialmente en forma muy pura. La reacción entre el KHF y el hidróxido de sodio es

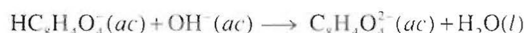


Ftalato ácido de potasio.



$$KHC_8H_4O_4(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow KNaC_8H_4O_4(ac) + H_2O(l)$$

y la ecuación iónica neta es



$$HC_8H_4O_4^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow C_8H_4O_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

El procedimiento para la valoración se muestra en la figura 4.21. Primero se transfiere a un matraz Erlenmeyer una cantidad conocida de KHF y se le agrega algo de agua destilada para disolverlo. A continuación se le agrega cuidadosamente una disolución de NaOH contenida en una bureta hasta que se alcanza el ***punto de equivalencia***, es decir, *el punto en el cual el ácido ha reaccionado o neutralizado completamente a la base*. El punto de equivalencia se detecta por un cambio brusco de color de un indicador que se ha añadido a la disolución del ácido. En las valoraciones ácido-base, los ***indicadores*** son *sustancias que tienen colores muy distintos en medios ácido y básico*. La fenolftaleína es un indicador muy utilizado que en medio ácido o neutro es incoloro pero adquiere un color rosa intenso en disoluciones básicas. En el punto de equivalencia, todo el KHF presente ha sido neutralizado por el NaOH añadido y la disolución sigue siendo incolora. Sin embargo, con una sola gota más de la disolución de NaOH de la bureta, la disolución de inmediato se torna de un color rosa intenso porque ahora es básica. En el ejemplo 4.9 se ilustra esta valoración.

Ejemplo 4.9 En un experimento de valoración, un estudiante encuentra que se necesitan 0.5468 g de KHF para neutralizar completamente 23.48 mL de una disolución de NaOH. ¿Cuál es la concentración (en molaridad) de la disolución de NaOH?


a)

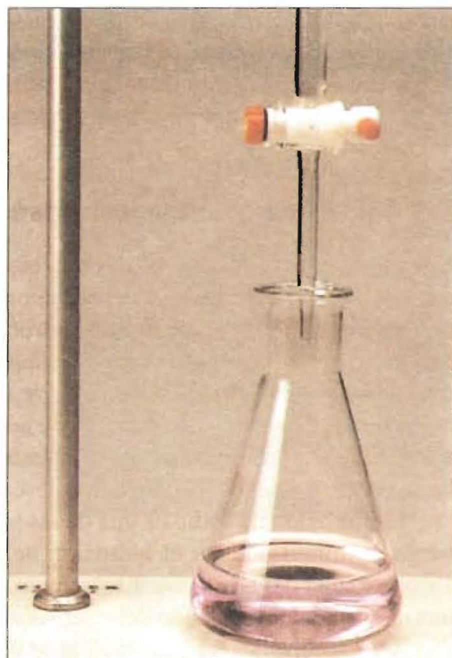

b)

FIGURA 4.21 *a) Aparato para realizar una valoración ácido-base. Una disolución de NaOH, contenida en la bureta, se agrega a una disolución de ftalato ácido de potasio (KHF) del matraz Erlenmeyer. b) Al llegar al punto de equivalencia se observa una tenue coloración rosa. El color se ha intensificado aquí con fines ilustrativos.*

Razonamiento y solución A partir de la ecuación balanceada puede verse que 1 mol de KHF neutraliza 1 mol de NaOH. Por tanto, el número de moles que hay en 0.5468 g de KHF indica el número de moles de NaOH en 23.48 mL de la disolución. Con esta información puede calcularse el número de moles de NaOH en 1 000 mL o en un L de disolución y, por tanto, la molaridad.

Primero se calcula el número de moles de KHF utilizados en la valoración:

$$\text{moles de KHF} = 0.5468 \text{ g KHF} \times \frac{1 \text{ mol KHF}}{204.2 \text{ g KHF}}$$
$$= 2.678 \times 10^{-3} \text{ mol KHF}$$

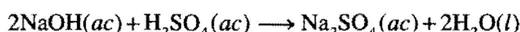
Como 1 mol de KHF ⇔ 1 mol de NaOH, debe haber 2.678×10^{-3} moles de NaOH en 23.48 mL de la disolución de NaOH. Por último, se calcula la molaridad de esta disolución como sigue:

$$\text{molaridad de la disolución de NaOH} = \frac{2.678 \times 10^{-3} \text{mol NaOH}}{23.48 \text{ mL soln}} \times \frac{1\,000 \text{ mL soln}}{1 \text{ L soln}}$$
$$= 0.1141\ M$$

Problemas similares: 4.79, 4.80.

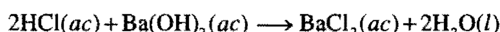
Ejercicio ¿Cuántos gramos de KHF se necesitan para neutralizar 18.64 mL de una disolución de NaOH 0.1004 *M*?

La reacción de neutralización entre NaOH y KHF es uno de los tipos más sencillos de reacciones ácido-base que se conocen. Suponga, sin embargo, que en lugar de KHF, se quisiera utilizar en la valoración un ácido diprótico, como el H_2SO_4. La reacción se puede representar como



$$2NaOH(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l)$$

Como 2 moles de NaOH ⇔ 1 mol de H_2SO_4, se necesita el doble de NaOH para reaccionar completamente con el mismo volumen de una disolución de H_2SO_4 de la *misma* concentración molar que la disolución de KHF. Por otro lado, se necesitaría el doble de HCl para neutralizar una disolución de $Ba(OH)_2$ que tuviera la misma concentración y volumen que una disolución de NaOH, puesto que 1 mol de $Ba(OH)_2$ produce dos moles de iones OH^-:



$$2HCl(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow BaCl_2(ac) + 2H_2O(l)$$

En los cálculos implicados en las valoraciones ácido-base, independientemente del ácido o de la base que participen en la reacción, se debe tomar en cuenta que el número total de moles de iones H^+ que han reaccionado en el punto de equivalencia debe ser igual al número de moles totales de los iones OH^- que han reaccionado. El número de moles de un ácido en cierto volumen está dado por

$$\text{moles de ácido} = \text{molaridad (mol / L)} \times \text{volumen (L)}$$
$$= MV$$

donde M es la molaridad y V el volumen en litros. Se puede escribir una expresión similar para una base.

En el siguiente ejemplo se muestra la valoración de una disolución de NaOH con un ácido diprótico.

Ejemplo 4.10 ¿Cuántos mL de una disolución de NaOH 0.610 *M* se necesitan para neutralizar completamente 20.0 mL de una disolución de H_2SO_4 0.245 *M*? La ecuación para la reacción de neutralización se mostró anteriormente.

Razonamiento y solución Este problema es semejante al ejemplo 4.9, pero la estequiometría es diferente. Debido a que se proporciona tanto el volumen como la concentración de la disolución de H_2SO_4, se puede calcular el número de moles de H_2SO_4 consumidos en la reacción:

$$\text{moles de } H_2SO_4 = \frac{0.245 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ L soln}}{1000 \text{ mL soln}} \times 20.0 \text{ mL soln}$$
$$= 4.90 \times 10^{-3} \text{mol } H_2SO_4$$

De la estequiometría se observa que 1 mol de H_2SO_4 ⇔ 2 moles de NaOH. Por tanto, el número de moles de NaOH que ha reaccionado debe ser $2 \times 4.90 \times 10^{-3}$ moles = 9.80×10^{-3} moles. De la definición de molaridad [véase ecuación (4.1)] se tiene que

$$\text{litros de soln} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{molaridad}}$$

o

$$\text{volumen de NaOH} = \frac{9.80 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0.610 \text{ mol/L}}$$
$$= 0.0161 \text{ L o } 16.1 \text{ mL}$$

Problemas similares: 4.79, 4.80.

Ejercicio ¿Cuántos mililitros de una disolución de H_2SO_4 1.28 *M* se requieren para neutralizar 60.2 mL de una disolución de KOH 0.427 *M*?

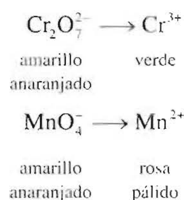
4.8 Valoraciones redox

Como se mencionó antes, en las reacciones redox se transfieren electrones, mientras que en las reacciones ácido-base se transfieren protones. Del mismo modo en que un ácido se puede valorar con una base, un agente oxidante se puede valorar con un agente reductor, utilizando un procedimiento semejante. Así, por ejemplo, se puede añadir con cuidado una disolución que contenga un agente oxidante a una disolución que contenga un agente reductor. El *punto de equivalencia* se alcanza cuando el agente reductor es completamente oxidado por el agente oxidante.

No existen tantos indicadores redox como los que hay para las reacciones ácido-base.

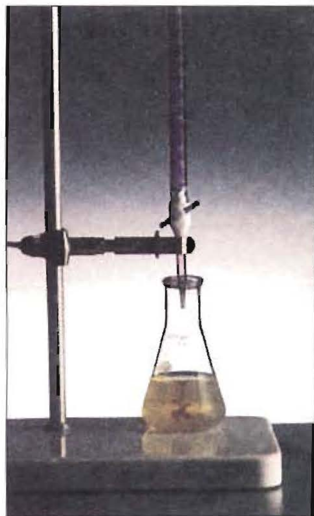
Igual que las valoraciones ácido-base, las valoraciones redox por lo general requieren de un indicador que tenga un cambio de color nítido. En presencia de una gran cantidad de agente reductor, el color del indicador es característico de su forma reducida. El indicador adopta el color que tiene en su forma oxidada cuando está presente en un medio oxidante. En el punto de equivalencia o cercano a éste, ocurrirá un cambio nítido del color del indicador al pasar de una forma a la otra, por lo que el punto de equivalencia se puede identificar fácilmente.

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y el permanganato de potasio ($KMnO_4$) son dos agentes oxidantes muy comunes. Como se muestra en la figura 4.22, los colores de los aniones dicromato y permanganato son muy diferentes de los colores que tienen las especies reducidas:



Por ello, estos agentes oxidantes se pueden utilizar por sí mismos como indicador *interno* en una valoración redox, ya que los colores de las formas oxidada y reducida son muy distintos.

Las valoraciones redox requieren del mismo tipo de cálculos (basados en el método del mol) que las neutralizaciones ácido-base. Sin embargo, la diferencia entre éstas radica en que las ecuaciones y la estequiometría tienden a ser más complejas en las reacciones redox. En el siguiente ejemplo se ilustra una valoración redox.



Adición de una disolución de $KMnO_4$, de una bureta, a una disolución de $FeSO_4$.

Ejemplo 4.11 Se necesita un volumen de 16.42 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.1327 *M* para oxidar 20.00 mL de una disolución de $FeSO_4$ en medio ácido. ¿Cuál es la concentración de la disolución de $FeSO_4$? La ecuación iónica neta es



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Razonamiento y solución El procedimiento para resolver la estequiometría de las reacciones redox es semejante al de las reacciones ácido-base. La referencia es la ecuación balanceada, a partir de la que se determina el número de moles del agente oxidante y el número de moles del agente reductor que reaccionan. Del volumen y la concentración de la disolución de $KMnO_4$ se calcula el número de moles de $KMnO_4$ que reaccionan, de la siguiente manera:

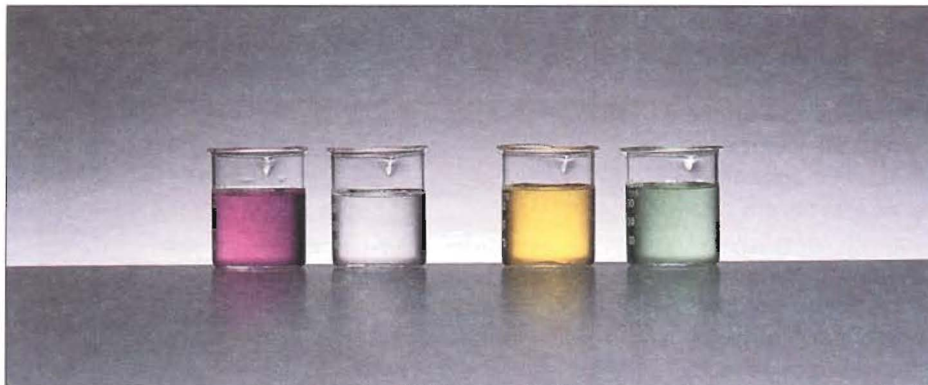


FIGURA 4.22 *De izquierda a derecha: Disoluciones que contienen iones MnO_4^-, Mn^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$ y Cr^{3+}.*

$$\text{moles de } KMnO_4 = 16.42\text{ mL} \times \frac{0.1327\text{ mol } KMnO_4}{1\text{ L soln}} \times \frac{1\text{ L soln}}{1000\text{ mL soln}}$$
$$= 2.179 \times 10^{-3}\text{ mol } KMnO_4$$

De la ecuación se observa que 5 moles de $Fe^{2+} \Leftrightarrow$ 1 mol de MnO_4^-. Por tanto, el número de moles de $FeSO_4$ oxidado es

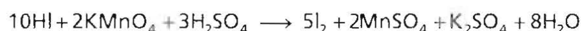
$$\text{moles } FeSO_4 = 2.179 \times 10^{-3}\text{mol } KMnO_4 \times \frac{5\text{ mol } FeSO_4}{1\text{ mol } KMnO_4}$$
$$= 1.090 \times 10^{-2}\text{mol } FeSO_4$$

La concentración de la disolución de $FeSO_4$, en moles de $FeSO_4$ por litro de disolución, es

$$[FeSO_4] = \frac{1.090 \times 10^{-2}\text{mol } FeSO_4}{20.00\text{ mL soln}} \times \frac{1000\text{ mL soln}}{1\text{ L soln}}$$
$$= 0.5450\ M$$

Problemas similares: 4.83, 4.84.

Ejercicio ¿Cuántos mililitros de una disolución de HI 0.206 *M* se necesitan para reducir 22.5 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.374 *M*, de acuerdo con la ecuación siguiente:



$$10HI + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

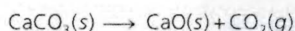
En la sección "La química en acción" de la página 140 se describe un proceso industrial en el que participan los tipos de reacciones que se analizaron en este capítulo.

La química en acción

Metal a partir del mar

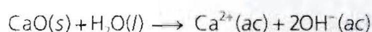
El magnesio es un valioso metal ligero que se utiliza como material estructural y también en aleaciones, en baterías y en síntesis química. Aunque el magnesio es abundante en la corteza terrestre, es más barato "explotarlo" del agua de mar. El magnesio constituye el segundo catión más abundante del mar (después del sodio); hay alrededor de 1.3 g de magnesio por kilogramo de agua de mar. El proceso para obtener magnesio del agua de mar utiliza los tres tipos de reacciones que se estudiaron en este capítulo: de precipitación, ácido-base y redox.

En la primera etapa de recuperación del magnesio, la piedra caliza ($CaCO_3$) se calienta a temperaturas elevadas para formar cal viva u óxido de calcio (CaO):



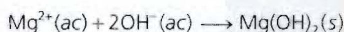
$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Cuando el óxido de calcio se trata con agua de mar forma hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], un compuesto ligeramente soluble que se ioniza para formar iones Ca^{2+} y OH^-:



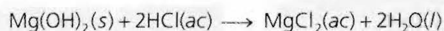
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

El exceso de iones hidróxido ocasiona que precipite el hidróxido de magnesio, un compuesto mucho menos soluble:



$$Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

El hidróxido de magnesio sólido se filtra y se hace reaccionar con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio ($MgCl_2$):

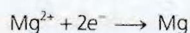


$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2H_2O(l)$$



El hidróxido de magnesio se obtiene del agua de mar en los depósitos construidos por la Dow Chemical Company, en Freeport, Texas.

Después de evaporar el agua, el cloruro de magnesio sólido se funde en una celda de acero. El cloruro de magnesio fundido contiene iones Mg^{2+} así como iones Cl^-. En un proceso denominado *electrólisis* se hace pasar una corriente eléctrica a través de la celda para reducir los iones Mg^{2+} y oxidar a los iones Cl^-. Las semirreacciones son:



$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$



$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

La reacción global es



$$MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$$

Ésta es la forma en que se produce el magnesio metálico. El cloro gaseoso generado se puede convertir en ácido clorhídrico y reciclarse en el proceso.

Ecuaciones clave

- $\text{molaridad } (M) = \dfrac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de soln}}$ (4.1) Cálculo de molaridad
- $M_iV_i = M_fV_f$ (4.2) Dilución de una disolución

Resumen de hechos y conceptos

1. Las disoluciones acuosas conducen la electricidad si los solutos son electrólitos. Si éstos son no electrólitos, las disoluciones no conducen la electricidad.
2. Las tres categorías principales de reacciones químicas que se llevan a cabo en disolución acuosa son las reacciones de precipitación, las reacciones ácido-base y las reacciones de oxidación-reducción.
3. A partir de las reglas generales de solubilidad de compuestos iónicos, se puede predecir si se formará un precipitado en una reacción.

4. Los ácidos de Arrhenius se ionizan en agua para dar iones H^+; las bases de Arrhenius se ionizan en agua para dar iones OH^-. Los ácidos de Brønsted donan protones, las bases de Brønsted aceptan protones.
5. La reacción entre un ácido y una base se denomina neutralización.
6. En las reacciones redox, la oxidación y la reducción siempre ocurren en forma simultánea. La oxidación se caracteriza por la pérdida de electrones, la reducción por la ganancia de electrones.
7. Los números de oxidación facilitan el seguimiento de la distribución de carga y se asignan a todos los átomos presentes en un compuesto o ion de acuerdo con reglas específicas. La oxidación se define como un aumento en el número de oxidación; la reducción se define como una disminución en el número de oxidación.
8. Muchas reacciones redox se pueden clasificar en subtipos: de combinación, de descomposición, de desplazamiento o de dismutación.
9. La concentración de una disolución es la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolución. La molaridad expresa la concentración como el número de moles de soluto en 1 L de disolución.
10. Cuando se añade un disolvente a una disolución, proceso conocido como dilución, disminuye la concentración (molaridad) de la disolución sin que cambie el número total de moles de soluto presente en la disolución.
11. El análisis gravimétrico es una técnica que utiliza la medición de masa para determinar la identidad de un compuesto y/o la concentración de una disolución. Los experimentos gravimétricos con frecuencia implican reacciones de precipitación.
12. En una valoración ácido-base, se agrega gradualmente una disolución de concentración conocida (por ejemplo, una base) a una disolución de concentración desconocida (por ejemplo, un ácido) con el fin de determinar la concentración que no se conoce. El punto en el cual la reacción se ha completado en la titulación, se denomina punto de equivalencia.
13. Las valoraciones redox son semejantes a las valoraciones ácido-base. El punto en el cual se completa la reacción de oxidación-reducción se denomina punto de equivalencia.

Palabras clave

Ácido de Brønsted, p. 113
Ácido diprótico, p. 114
Ácido monoprótico, p. 113
Ácido triprótico, p. 114
Agente oxidante, p. 117
Agente reductor, p. 117
Análisis cuantitativo, p. 132
Análisis gravimétrico, p. 133
Base de Brønsted, p. 113
Concentración de una disolución, p. 128
Concentración molar, p. 128
Dilución, p. 131
Disolución, p. 106
Disolución acuosa, p. 106
Disolución patrón, p. 135
Disolvente, p. 106
Ecuación iónica, p. 110
Ecuación iónica neta, p. 110
Ecuación molecular, p. 109
Electrólito, p. 106
Estado de oxidación, p. 118
Hidratación, p. 107
Indicador, p. 135
Ion espectador, p. 110
Ion hidronio, p. 113
Molaridad (*M*), p. 128
No electrólito, p. 106
Número de oxidación, p. 118
Precipitado, p. 108
Punto de equivalencia, p. 135
Reacción de combinación, p. 121
Reacción de descomposición, p. 121
Reacción de desplazamiento, p. 122
Reacción de desproporción, p. 127
Reacción de neutralización, p. 115
Reacción de oxidación, p. 117
Reacción de oxidación-reducción, p. 116
Reacción de precipitación, p. 108
Reacción de reducción, p. 117
Reacción redox, p. 116
Reacción reversible, p. 108
Sal, p. 115
Semirreacción, p. 117
Serie de actividad, p. 124
Solubilidad, p. 108
Soluto, p. 106
Valoración, p. 135

Preguntas y problemas

Propiedades de las disoluciones acuosas

Preguntas de repaso

4.1 Defina soluto, disolvente y disolución, describiendo el proceso de disolución de un sólido en un líquido.

4.2 ¿Cuál es la diferencia entre un no electrólito y un electrólito? ¿En qué difiere un electrólito débil de uno fuerte?

4.3 Describa el proceso de hidratación. ¿Qué propiedades del agua permiten que sus moléculas interactúen con iones en una disolución?

4.4 ¿Cuál es la diferencia entre los siguientes símbolos de las ecuaciones químicas: $\longrightarrow$ y $\rightleftharpoons$?

4.5 El agua es un electrólito extremadamente débil, por lo que no puede conducir la electricidad. ¿Por qué es frecuente que se prevenga para no utilizar aparatos eléctricos cuando se tienen mojadas las manos?

4.6 El fluoruro de litio (LiF) es un electrólito fuerte. ¿Qué especies están presentes en el LiF(*ac*)?

Problemas

4.7 Identifique cada una de las siguientes sustancias como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito: *a*) H_2O, *b*) KCl, *c*) HNO_3, *d*) CH_3COOH, *e*) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

4.8 Identifique cada una de las siguientes sustancias como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito: *a*) $Ba(NO_3)_2$, *b*) Ne, *c*) NH_3, *d*) NaOH.

4.9 El flujo de corriente eléctrica a través de una disolución de un electrólito se debe únicamente al movimiento de *a*) electrones, *b*) cationes, *c*) aniones, *d*) cationes y aniones.

4.10 Prediga y explique cuál de los sistemas siguientes son conductores de electricidad: *a*) NaCl sólido, *b*) NaCl fundido, *c*) NaCl en disolución acuosa.

4.11 A usted se le da un compuesto X soluble en agua. Describa cómo podría determinar si este compuesto es un electrólito o un no electrólito. Si es un electrólito ¿cómo sabría si es fuerte o débil?

4.12 Explique por qué una disolución de HCl en benceno no conduce la electricidad, mientras que sí lo hace en agua.

Reacciones de precipitación

Preguntas de repaso

4.13 ¿Cuál es la diferencia entre una ecuación iónica y una ecuación molecular?

4.14 ¿Qué ventaja tiene escribir las ecuaciones iónicas netas?

Problemas

4.15 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: *a*) $Ca_3(PO_4)_2$, *b*) $Mn(OH)_2$, *c*) $AgClO_3$, *d*) K_2S.

4.16 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: *a*) $CaCO_3$, *b*) $ZnSO_4$, *c*) $Hg(NO_3)_2$, *d*) $HgSO_4$, *e*) NH_4ClO_4.

4.17 Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta para las reacciones siguientes:
a) $2AgNO_3(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow$
b) $BaCl_2(ac) + ZnSO_4(ac) \longrightarrow$
c) $(NH_4)_2CO_3(ac) + CaCl_2(ac) \longrightarrow$

4.18 Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta para las reacciones siguientes:
a) $Na_2S(ac) + ZnCl_2(ac) \longrightarrow$
b) $2K_3PO_4(ac) + 3Sr(NO_3)_2(ac) \longrightarrow$
c) $Mg(NO_3)_2(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow$

4.19 ¿En cuál de los procesos siguientes es más factible que se efectúe una reacción de precipitación? *a*) Al mezclar una disolución de $NaNO_3$ con una disolución de $CuSO_4$. *b*) Al mezclar una disolución de $BaCl_2$ con una disolución de K_2SO_4. Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación.

4.20 Consulte la tabla 4.2 y sugiera un método por el cual se pueda separar *a*) K^+ de Ag^+, *b*) Ag^+ de Pb^{2+}, *c*) NH_4^+ de Ca^{2+}, *d*) Ba^{2+} de Cu^{2+}. Suponga que todos los cationes están en disolución acuosa y el anión común es el ion nitrato.

Reacciones ácido-base

Preguntas de repaso

4.21 Enumere las propiedades generales de ácidos y bases.

4.22 Dé las definiciones de Arrhenius y de Brønsted de un ácido y de una base. ¿Por qué son de mayor utilidad las definiciones de Brønsted para describir las propiedades ácido-base?

4.23 Dé un ejemplo de un ácido monoprótico, un ácido diprótico y un ácido triprótico.

4.24 ¿Cuáles son las características de una reacción de neutralización ácido-base?

4.25 ¿Qué factores califican a un compuesto como una sal? Especifique ¿cuáles de los siguientes compuestos son sales: CH_4, NaF, NaOH, CaO, $BaSO_4$, HNO_3, NH_3, KBr?

4.26 Identifique los siguientes compuestos como ácido o base fuerte o débil: *a*) NH_3, *b*) H_3PO_4, *c*) LiOH, *d*) HCOOH (ácido fórmico), *e*) H_2SO_4, *f*) HF, *g*) $Ba(OH)_2$.

Problemas

4.27 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: *a*) HI, *b*) CH_3COO^-, *c*) $H_2PO_4^-$, *d*) HSO_4^-.

4.28 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: *a*) PO_4^{3-}, *b*) ClO_2^-, *c*) NH_4^+, *d*) HCO_3^-.

4.29 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):
a) $HBr(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow$ (el HBr es un ácido fuerte)
b) $Ba(OH)_2(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow$
c) $HClO_4(ac) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow$

4.30 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):
a) $CH_3COOH(ac) + KOH(ac) \longrightarrow$
b) $H_2CO_3(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow$
c) $HNO_3(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow$

Reacciones de oxidación-reducción

Preguntas de repaso

4.31 Dé un ejemplo de una reacción redox de combinación, de descomposición y de desplazamiento.

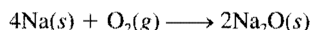
4.32 Todas las reacciones de combustión son reacciones redox. ¿Es falso o verdadero? Explique.

4.33 ¿Qué es el número de oxidación? ¿Cómo se utiliza para identificar las reacciones redox? Explique por qué, con excepción de los compuestos iónicos, el número de oxidación no tiene un significado físico.

4.34 *a*) Sin consultar la figura 4.10, dé los números de oxidación de los metales alcalinos y alcalinotérreos en sus compuestos. *b*) Dé los números de oxidación máximos que pueden tener los elementos de los grupos 3A al 7A.

4.35 ¿Cómo está organizada la serie de actividad? ¿Cómo se utiliza para estudiar las reacciones redox?

4.36 Utilice la siguiente reacción para definir reacción redox, semirreacción, agente oxidante, agente reductor:



$$4Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$$

4.37 ¿Es posible tener una reacción en la cual hay la oxidación pero no reducción? Explique.

4.38 ¿Qué se requiere para que un elemento experimente reacciones de desproporción? Nombre cinco elementos comunes que sean factibles de participar en este tipo de reacciones.

Problemas

4.39 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación, i) divida cada reacción en sus semirreacciones; ii) identifique al agente oxidante; iii) identifique al agente reductor.
a) $2Sr + O_2 \longrightarrow 2SrO$
b) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$
c) $2Cs + Br_2 \longrightarrow 2CsBr$
d) $3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$

4.40 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación, escriba las semirreacciones e identifique los agentes oxidantes y reductores:
a) $4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$
b) $Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow 2NaCl + Br_2$
c) $Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$
d) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

4.41 Ordene las siguientes especies en orden creciente del número de oxidación del átomo de azufre: *a*) H_2S, *b*) S_8, *c*) H_2SO_4, *d*) S^{2-}, *e*) HS^-, *f*) SO_2, *g*) SO_3.

4.42 El fósforo forma muchos oxiácidos. Indique el número de oxidación de este elemento en cada uno de los siguientes ácidos: *a*) HPO_3, *b*) H_3PO_2, *c*) H_3PO_3, *d*) H_3PO_4, *e*) $H_4P_2O_7$, *f*) $H_5P_3O_{10}$.

4.43 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas e iones: *a*) $\underline{Cl}F$, *b*) $\underline{I}F_7$, *c*) $\underline{C}H_4$, *d*) $\underline{C}_2H_2$, *e*) $\underline{C}_2H_4$, *f*) $K_2\underline{Cr}O_4$, *g*) $K_2\underline{Cr}_2O_7$, *h*) $K\underline{Mn}O_4$, *i*) $NaH\underline{C}O_3$, *j*) $\underline{Li}_2$, k) $Na\underline{I}O_3$, l) $K\underline{O}_2$, m) $\underline{P}F_6^-$, n) $K\underline{Au}Cl_4$.

4.44 Dé el número de oxidación de las siguientes especies: H_2, Se_8, P_4, O, U, As_4, B_{12}.

4.45 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas e iones: *a*) $\underline{Cs}_2O$, *b*) $Ca\underline{I}_2$, *c*) $\underline{Al}_2O_3$, *d*) $H_3\underline{As}O_3$, *e*) $\underline{Ti}O_2$, *f*) $\underline{Mo}O_4^{2-}$, *g*) $\underline{Pt}Cl_4^{2-}$, *h*) $\underline{Pt}Cl_6^{2-}$, *i*) $\underline{Sn}F_2$, *j*) $\underline{Cl}F_3$, k) $\underline{Sb}F_6^-$.

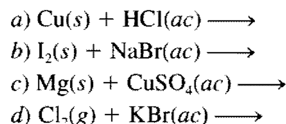
4.46 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas e iones: *a*) $Mg_3\underline{N}_2$, *b*) $Cs\underline{O}_2$, *c*) $Ca\underline{C}_2$, *d*) $\underline{C}O_3^{2-}$, *e*) $\underline{C}_2O_4^{2-}$, *f*) $Zn\underline{O}_2^{2-}$, *g*) $Na\underline{B}H_4$, *h*) $\underline{W}O_4^{2-}$.

4.47 El ácido nítrico es un agente oxidante fuerte. Deduzca cuál de las especies siguientes es la que tiene *menos* probabilidad de formarse cuando el ácido nítrico reacciona con un agente reductor fuerte como el zinc metálico; explique por qué: N_2O, NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, NH_4^+.

4.48 ¿Cuáles de los metales siguientes pueden reaccionar con agua? *a*) Au, *b*) Li, *c*) Hg, *d*) Ca, *e*) Pt.

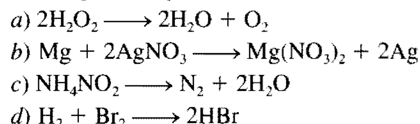
4.49 En los términos del número de oxidación, uno de los óxidos siguientes no reaccionaría con el oxígeno molecular: NO, N_2O, SO_2, SO_3, P_4O_6. ¿Cuál es este óxido? ¿Por qué?

4.50 Prediga el resultado de las reacciones representadas por las siguientes ecuaciones utilizando la serie de actividad, y efectúe el balance de las ecuaciones.



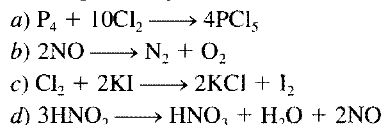
a) $Cu(s) + HCl(ac) \longrightarrow$
b) $I_2(s) + NaBr(ac) \longrightarrow$
c) $Mg(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow$
d) $Cl_2(g) + KBr(ac) \longrightarrow$

4.51 Clasifique las siguientes reacciones redox:



a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$
b) $Mg + 2AgNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2Ag$
c) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$
d) $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

4.52 Clasifique las siguientes reacciones redox:



a) $P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$
b) $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$
c) $Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$
d) $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$

Concentración de disoluciones

Preguntas de repaso

4.53 Escriba la ecuación para calcular la molaridad. ¿Por qué es ésta una unidad de concentración conveniente en química?

4.54 Describa los pasos implicados en la preparación de una disolución de concentración molar conocida utilizando un matraz volumétrico.

Problemas

4.55 Calcule la masa de KI, en gramos, que se requiere para preparar 5.00×10^2 mL de una disolución 2.80 *M*.

4.56 Describa cómo prepararía 250 mL de una disolución de $NaNO_3$ 0.707 *M*.

4.57 ¿Cuántos moles de $MgCl_2$ están presentes en 60.0 mL de una disolución de $MgCl_2$ 0.100 *M*?

4.58 ¿Cuántos gramos de KOH están presentes en 35.0 mL de una disolución 5.50 *M*?

4.59 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 29.0 g de etanol (C_2H_5OH) en 545 mL de disolución, *b*) 15.4 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 74.0 mL de disolución, *c*) 9.00 g de cloruro de sodio (NaCl) en 86.4 mL de disolución.

4.60 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 6.57 g de metanol (CH_3OH) en 1.50×10^2 mL de disolución, *b*) 10.4 g de cloruro de calcio ($CaCl_2$) en 2.20×10^2 mL de disolución, *c*) 7.82 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 85.2 mL de disolución de benceno.

4.61 Calcule el volumen en mL de disolución requerida para tener lo siguiente: *a*) 2.14 g de cloruro de sodio a partir de una disolución 0.270 *M*, *b*) 4.30 g de etanol a partir de una disolución 1.50 *M*, *c*) 0.85 g de ácido acético (CH_3COOH) a partir de una disolución 0.30 *M*.

4.62 Determine los gramos de cada uno de los siguientes solutos que se necesitan para preparar 2.50×10^2 mL de una disolución 0.100 *M* de *a*) yoduro de cesio (CsI), *b*) ácido sulfúrico (H_2SO_4), *c*) carbonato de sodio (Na_2CO_3), *d*) dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), *e*) permanganato de potasio ($KMnO_4$).

Dilución de disoluciones

Preguntas de repaso

4.63 Describa los pasos básicos implicados en la dilución de una disolución de concentración conocida.

4.64 Escriba la ecuación que permite calcular la concentración de una disolución diluida. Asigne las unidades a todos los términos.

Problemas

4.65 Describa cómo se prepara 1.00 L de una disolución de HCl 0.646 *M* a partir de una disolución de HCl 2.00 *M*.

4.66 A 25.0 mL de una disolución de KNO_3 0.866 *M* se le agrega agua hasta que el volumen de la disolución es de 500 mL exactos. ¿Cuál es la concentración de la disolución final?

4.67 ¿Cómo prepararía 60.0 mL de disolución de HNO_3 0.200 *M* a partir de una disolución concentrada de HNO_3 4.00 *M*?

4.68 Se tienen 505 mL de una disolución de HCl 0.125 *M* y se quiere diluir para hacerla exactamente 0.100 *M*. ¿Qué cantidad de agua debe añadirse?

4.69 Se mezclan 35.2 mL de una disolución de $KMnO_4$ 1.66 *M* con 16.7 mL de disolución de $KMnO_4$ 0.892 *M*. Calcule la concentración de la disolución final.

4.70 Se mezclan 46.2 mL de una disolución de nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$] 0.568 *M* con 80.5 mL de disolución de nitrato de calcio 1.396 *M*. Calcule la concentración de la disolución final.

Análisis gravimétrico

Preguntas de repaso

4.71 Describa las etapas básicas de un análisis gravimétrico. ¿En qué forma ayuda este método a identificar un compuesto o a determinar su pureza si se conoce su fórmula?

4.72 En el análisis gravimétrico de los cloruros se debe utilizar agua destilada. ¿Por qué?

Problemas

4.73 Si se agregan 30.0 mL de una disolución de $CaCl_2$ 0.150 *M* a 15.0 mL de disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M*, ¿cuál es la masa en gramos del precipitado de AgCl?

4.74 Una muestra de 0.6760 g de un compuesto desconocido, que contiene iones de bario (Ba^{2+}), se disuelve en agua y se trata con un exceso de Na_2SO_4. Si la masa del precipitado de $BaSO_4$ formado es de 0.4105 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Ba en el compuesto original desconocido?

4.75 ¿Cuántos gramos de NaCl se necesitan para precipitar la mayor parte de los iones Ag^+ de 2.50×10^2 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.0113 *M*? Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.

4.76 La concentración de iones Cu^{2+} en el agua (que también contiene iones sulfato) que descarga una cierta planta industrial, se determina agregando una disolución de sulfuro de sodio (Na_2S) en exceso a 0.800 L del agua. La ecuación molecular es



$$Na_2S(ac) + CuSO_4(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + CuS(s)$$

Escriba la ecuación iónica neta y calcule la concentración molar de Cu^{2+} en la muestra de agua si se formaron 0.0177 g de CuS sólido.

Valoraciones ácido-base

Preguntas de repaso

4.77 Describa las etapas básicas de una valoración ácido-base. ¿Por qué esta técnica es de gran valor práctico?

4.78 ¿Cómo funciona un indicador ácido-base?

Problemas

4.79 Calcule el volumen en mL de una disolución de NaOH 1.420 *M* requerido para valorar las disoluciones siguientes:
a) 25.00 mL de una disolución de HCl 2.430 *M*
b) 25.00 mL de una disolución de H_2SO_4 4.500 *M*
c) 25.00 mL de una disolución de H_3PO_4 1.500 *M*

4.80 Qué volumen de una disolución de HCl 0.500 *M* se necesita para neutralizar por completo cada una de las disoluciones siguientes:
a) 10.0 mL de una disolución de NaOH 0.300 *M*
b) 10.0 mL de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.200 *M*

Valoraciones redox

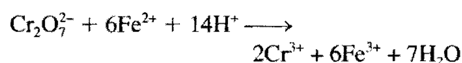
Preguntas de repaso

4.81 ¿Cuáles son las semejanzas y las diferencias entre las valoraciones ácido-base y las valoraciones redox?

4.82 Explique por qué el permanganato de potasio ($KMnO_4$) y el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) pueden funcionar como indicadores internos en las valoraciones redox.

Problemas

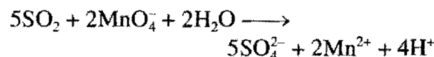
4.83 El hierro(II) se puede oxidar por una disolución ácida de $K_2Cr_2O_7$ de acuerdo con la ecuación iónica neta:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Si se utilizan 26.0 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.0250 *M* para valorar 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+}, ¿cuál es la concentración molar del Fe^{2+}?

4.84 El SO_2 presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. Se puede determinar su concentración al valorarlo con una disolución patrón de permanganato de potasio, en la forma siguiente:



$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Calcular el número de gramos de SO_2 presentes en una muestra de aire si en la valoración se requieren 7.37 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.00800 *M*.

4.85 Una muestra de un mineral de hierro que pesa 0.2792 g se disolvió en una disolución de un ácido diluido; todo el Fe(II) se convirtió en iones Fe(III). La disolución requirió en la valoración 23.30 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.0194 *M*. Calcule el porcentaje en masa de hierro en la muestra. (*Sugerencia:* Véase el problema 4.83 para la ecuación balanceada.)

4.86 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente al valorarla con-

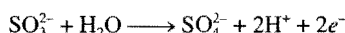
tra una disolución valorada de permanganato de potasio, en un medio ácido, de acuerdo con la ecuación siguiente:



$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Si se requieren 36.44 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.01652 *M* para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H_2O_2, calcule la molaridad de esta disolución.

4.87 El ion yodato, IO_3^-, oxida al ion SO_3^{2-} en disolución ácida. La semirreacción para la oxidación es



$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

Una muestra de 100.0 mL de una disolución que contiene 1.390 g de KIO_3, reacciona con 32.5 mL de disolución de Na_2SO_3 0.500 *M*. ¿Cuál es el estado de oxidación final del yodo después de que la reacción ha ocurrido?

4.88 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) está presente en muchas plantas y vegetales. Si se requieren 24.0 mL de una disolución 0.0100 *M* de $KMnO_4$ para valorar 1.00 g de $H_2C_2O_4$ hasta el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de $H_2C_2O_4$ en la muestra? La ecuación iónica neta es:



$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

4.89 Un volumen de 25.0 mL de una disolución que contie-ne iones Fe^{2+} y Fe^{3+} se valora con 23.0 mL de $KMnO_4$ 0.0200 *M* (en ácido sulfúrico diluido). Como resultado, todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+}. A continuación se trata la disolución con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+}. Por último, la solución que contiene sólo iones Fe^{2+} requiere de 40.0 mL de la misma disolución de $KMnO_4$ para oxidar los iones a Fe^{3+}. Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original. La ecuación iónica neta es

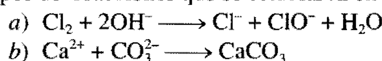


$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

4.90 El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es insoluble en agua. Por esta razón, se puede usar para determinar la cantidad de iones Ca^{2+} presentes en los líquidos como la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución patrón de $KMnO_4$, como se muestra en el problema 4.88. En una prueba se encontró que el oxalato obtenido de una muestra de 10.0 mL de sangre, consumió 24.2 mL de disolución de $KMnO_4$ 9.56×10^{-4} *M*. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

Problemas adicionales

4.91 Clasifique las siguientes reacciones de acuerdo con los tipos de reacciones que se estudiaron en este capítulo:

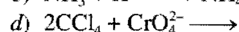


a) $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

b) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$



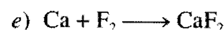
c) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$



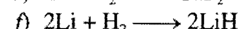
d) $2CCl_4 + CrO_4^{2-} \longrightarrow$



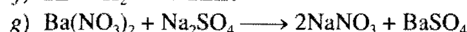
$2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + 2Cl^-$



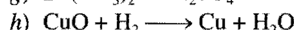
e) $Ca + F_2 \longrightarrow CaF_2$



f) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$



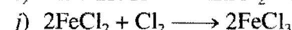
g) $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + BaSO_4$



h) $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$



i) $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$



j) $2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

4.92 El oxígeno (O_2) y el dióxido de carbono (CO_2) son gases incoloros e inodoros. Sugiera dos pruebas químicas que permitan distinguir entre estos dos gases.

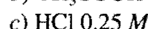
4.93 ¿Cuáles de las siguientes disoluciones acuosas se esperaría que condujeran mejor la electricidad a 25°C? Explique las respuestas.



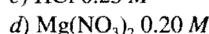
a) NaCl 0.20 *M*



b) CH_3COOH 0.60 *M*



c) HCl 0.25 *M*



d) $Mg(NO_3)_2$ 0.20 *M*

4.94 Una muestra de 5.00×10^2 mL de una disolución de HCl 2.00 *M* se trata con 4.47 g de magnesio. Calcule la concentración de la disolución del ácido después de que todo el metal ha reaccionado. Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.

4.95 Calcule el volumen de una disolución de $CuSO_4$ 0.156 *M* que reaccionaría con 7.89 g de zinc.

4.96 El carbonato de sodio (Na_2CO_3) se puede obtener en forma muy pura, por lo que se puede usar para valorar disoluciones de ácidos. ¿Cuál es la molaridad de una disolución de HCl si se requieren 28.3 mL de esta disolución para reaccionar con 0.256 g de Na_2CO_3?

4.97 Una muestra de 3.664 g de un ácido monoprótico se disolvió en agua. Se consumieron 20.27 mL de una disolución de NaOH 0.1578 *M* para neutralizar el ácido. Calcule la masa molar del ácido.

4.98 El ácido acético (CH_3COOH) es un ingrediente importante del vinagre. Una muestra de 50.0 mL de un vinagre comercial se valoró con una disolución de NaOH 1.00 *M*. ¿Cuál es la concentración molar (*M*) del ácido en el vinagre si se necesitaron 5.75 mL de la base para la valoración?

4.99 15.00 mL de una disolución de nitrato de potasio (KNO_3) se diluyeron a 125.0 mL; posteriormente 25.00 mL de esta disolución se diluyeron a un volumen de 1.000×10^3 mL. La concentración de la disolución final es de 0.00383 *M*. Calcule la concentración de la disolución original.

4.100 Cuando se colocaron 2.50 g de una barra de zinc en una disolución de $AgNO_3$, se formó plata metálica en la superficie de la barra. Después de cierto tiempo, la barra se sacó de la disolución, se secó y se pesó. Si la masa de la barra fue de 3.37 g, calcule la masa de Ag y Zn metálicos presentes.

4.101 Calcule la masa del precipitado que se forma al mezclar 2.27 L de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.0820 *M* con 3.06 L de Na_2SO_4 0.0664 *M*.

4.102 Calcule la concentración del ácido (o base) remanente en la disolución cuando se agregan 10.7 mL de HNO_3 0.211 *M* a 16.3 mL de NaOH 0.258 *M*.

4.103 La leche de magnesia es una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$] que se utiliza para tratar la indigestión ácida. Calcule el volumen de una disolución de

HCl 0.035 *M* (una concentración típica de ácido en la parte superior del estómago) necesario para que reaccione con dos cucharadas (aproximadamente 10 mL) de leche de magnesia [0.080 g de $Mg(OH)_2$/mL].

4.104 Una muestra de 1.00 g de un metal X (que se sabe que forma iones X^{2+}) se agregó a 0.100 litros de H_2SO_4 0.500 *M*. Una vez que reaccionó todo el metal, el ácido remanente requirió 0.0334 L de disolución de NaOH 0.500 *M* para la neutralización. Calcule la masa molar del metal e identifique a este elemento.

4.105 Una definición cuantitativa de solubilidad es el número de gramos de un soluto que se disolverá en un volumen dado de agua a una temperatura específica. Describa un experimento que permita determinar la solubilidad de un compuesto soluble.

4.106 Se mezclan 60.0 mL de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 0.513 *M* con 120.0 mL de una disolución de glucosa 2.33 *M*. ¿Cuál es la concentración de la disolución final? Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.107 Un compuesto iónico X sólo es ligeramente soluble en agua. ¿Qué prueba emplearía para demostrar que el compuesto realmente se disuelve en agua hasta cierto grado?

4.108 A un estudiante se le da una muestra que puede ser sulfato de hierro(II) o sulfato de hierro(III). Sugiera un procedimiento químico para identificar el compuesto. (Ambos compuestos de hierro son solubles en agua.)

4.109 A usted se le da un líquido incoloro. Describa tres pruebas químicas que podría llevar a cabo para demostrar que el líquido es agua.

4.110 Utilizando el aparato que se muestra en la figura 4.1, un estudiante encontró que una disolución de ácido sulfúrico ocasionó que el foco se encendiera intensamente. Sin embargo, después de añadir una cierta cantidad de una disolución de hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$], la luz del foco empezó a disminuir a pesar de que el $Ba(OH)_2$ también es un electrólito fuerte. Explique lo que ocurrió.

4.111 A usted se le da un compuesto soluble de fórmula molecular desconocida. *a*) Describa tres pruebas que puedan demostrar que el compuesto es un ácido. *b*) Una vez que haya demostrado que el compuesto es un ácido, describa cómo podría determinar su masa molar utilizando una disolución de NaOH de concentración conocida. (Suponga que el ácido es monoprótico.) *c*) ¿Cómo sabría si el ácido es fuerte o débil? Para poder llevar a cabo el experimento, a usted se le proporciona una muestra de NaCl y un aparato como el que se muestra en la figura 4.1.

4.112 A usted se le proporcionan dos soluciones incoloras, una de ellas contiene NaCl y la otra contiene sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Sugiera una prueba química y una física que le pudiera ayudar a distinguir entre estas dos disoluciones.

4.113 La concentración de iones plomo (Pb^{2+}) en una muestra de agua contaminada, que también contiene iones nitrato (NO_3^-), se determina al añadir sulfato de sodio sólido (Na_2SO_4) a 500 mL exactos del agua. *a*) Escriba la ecuación iónica neta y la ecuación molecular de la reacción. *b*) Calcule la concentración molar de Pb^{2+} si se hubieran requerido 0.00450 g de Na_2SO_4 para precipitar por completo los iones Pb^{2+} en forma de $PbSO_4$.

4.114 El ácido clorhídrico no es un agente oxidante en el sentido en el que lo son los ácidos nítrico y sulfúrico. Explique por qué el ion cloruro no es un agente oxidante fuerte como son los iones SO_4^{2-} y NO_3^-.

4.115 Explique cómo se prepararía yoduro de potasio (KI) por medio de *a*) una reacción ácido-base y *b*) una reacción entre un ácido y un carbonato.

4.116 El sodio reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso. ¿Por qué no se utiliza esta reacción en la preparación de hidrógeno en el laboratorio?

4.117 Describa cómo prepararía los siguientes compuestos: *a*) $Mg(OH)_2$, *b*) AgI, *c*) $Ba_3(PO_4)_2$.

4.118 Alguien derrama ácido sulfúrico concentrado en el piso de un laboratorio de química. Para neutralizar el ácido, ¿sería preferible añadir una solución de NaOH concentrada o rociar bicarbonato de sodio sólido? Explique su elección e indique las bases químicas de las medidas tomadas.

4.119 Describa cómo separaría en cada caso los cationes o aniones de una disolución acuosa: *a*) $NaNO_3$ y $Ba(NO_3)_2$, *b*) $Mg(NO_3)_2$ y KNO_3, *c*) KBr y KNO_3, *d*) K_3PO_4 y KNO_3, *e*) Na_2CO_3 y $NaNO_3$.

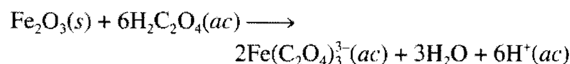
4.120 Los siguientes son compuestos caseros comunes: sal de mesa (NaCl), azúcar de mesa (sacarosa), vinagre (contiene ácido acético), polvo para hornear ($NaHCO_3$), sosa de lavado ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), ácido bórico (H_3BO_3, utilizado en el lavado de ojos), sal de epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), hidróxido de sodio (usado para destapar el drenaje), amoniaco, leche de magnesia [$Mg(OH)_2$] y carbonato de calcio. Con base en lo que ha aprendido en este capítulo, describa las pruebas que le permitirían identificar a cada uno de estos compuestos.

4.121 Los sulfitos (compuestos que contienen iones SO_3^{2-}) se utilizan como conservadores en las frutas secas y vegetales y en la fabricación del vino. En un experimento llevado a cabo para demostrar la presencia de sulfito en la fruta, una estudiante dejó remojando varios albaricoques secos en agua durante toda la noche. Después filtró la disolución para eliminar todas las partículas sólidas. Posteriormente, trató la disolución con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para oxidar los iones sulfito a iones sulfato. Por último, precipitó los iones sulfato por tratamiento de la disolución con unas gotas de disolución de cloruro de bario ($BaCl_2$). Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos descritos.

4.122 Una muestra de 0.8870 g de una mezcla de NaCl y KCl se disolvió en agua; la disolución se trató con un exceso de $AgNO_3$ para formar 1.913 g de AgCl. Calcule el porcentaje en masa de cada compuesto en la mezcla.

4.123 El cloro forma varios óxidos con los siguientes números de oxidación: +1, +3, +4, +6 y +7. Escriba una fórmula para cada uno de estos compuestos.

4.124 Una aplicación útil del ácido oxálico consiste en eliminar la herrumbre (Fe_2O_3) de las argollas de la bañera, de acuerdo con la reacción



$$Fe_2O_3(s) + 6H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2Fe(C_2O_4)_3^{3-}(ac) + 3H_2O + 6H^+(ac)$$

Calcule el número de gramos de herrumbre que se puede remover con 5.00×10^2 mL de una disolución de ácido oxálico 0.100 *M*.

4.125 El ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$) es un ácido mono-prótico comúnmente conocido como "aspirina". Una tableta típica de aspirina contiene, sin embargo, sólo una pequeña cantidad del ácido. En un experimento, una tableta se trituró y se disolvió en agua para determinar su composición. Se gastaron 12.25 mL de una disolución de NaOH 0.1466 *M* para neutralizar la disolución. Calcule el número de granos de aspirina en la tableta. (Un grano = 0.0648 g.)

4.126 Se disolvió en agua una mezcla de 0.9157 g de $CaBr_2$ y NaBr, se añadió $AgNO_3$ a la disolución para formar un precipitado de AgBr. Si la masa del precipitado es de 1.6930 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de NaBr en la muestra original?

4.127 El siguiente experimento de "ciclo de cobre" se lleva a cabo en algunos laboratorios de química. La serie de reacciones inicia con cobre y termina con cobre metálico. Los pasos son los siguientes: 1) Una pieza de alambre de cobre de masa conocida se deja reaccionar con ácido nítrico concentrado [los productos son nitrato de cobre(II), dióxido de nitrógeno y agua]. 2) El nitrato de cobre(II) se trata con una disolución de hidróxido de sodio para formar el precipitado de hidróxido de cobre(II). 3) El hidróxido de cobre(II) se descompone por calentamiento para formar óxido de cobre(II). 4) Este óxido se hace reaccionar con ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de cobre(II). 5) El sulfato de cobre(II) se trata con un exceso de zinc metálico para formar cobre metálico. 6) El zinc metálico remanente se elimina por tratamiento con HCl y el cobre metálico se filtra, seca y pesa. *a*) Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos y clasifique las reacciones. *b*) Suponiendo que un estudiante empezó con 65.6 g de cobre, calcule el rendimiento teórico en cada etapa. *c*) Considerando la naturaleza de las etapas, diga por qué es posible recuperar la mayor parte del cobre usado al inicio.

4.128 Una muestra de 325 mL de una disolución contiene 25.3 g de $CaCl_2$. *a*) Calcule la concentración molar de Cl^- en la disolución. *b*) ¿Cuántos gramos de Cl^- hay en 0.100 L de la disolución?

4.129 Los halogenuros de hidrógeno (HF, HCl, HBr, y HI) son compuestos muy reactivos que tienen muchas aplicaciones en la industria y en el laboratorio. *a*) En el laboratorio, el HF y el HCl se pueden obtener al hacer reaccionar CaF_2 y NaCl con ácido sulfúrico concentrado. Escriba las ecuaciones adecuadas para las reacciones. (*Sugerencia*: Éstas no son reacciones redox.) *b*) ¿Por qué no se pueden preparar HBr y HI haciendo reaccionar NaBr y NaI con ácido sulfúrico concentrado? (*Sugerencia*: El H_2SO_4 es un agente oxidante más fuerte que el Br_2 y el I_2.) *c*) El HBr se puede preparar haciendo reaccionar tribromuro de fósforo (PBr_3) con agua. Escriba la ecuación de esta reacción.

4.130 Con referencia a la sección La química en acción de la página 140, conteste las siguientes preguntas: *a*) Identifique los procesos de precipitación, ácido-base y redox. *b*) En lugar de óxido de calcio, ¿por qué no se agrega simplemente hidróxido de sodio al agua de mar para precipitar el hidróxido de magnesio? *c*) Algunas veces un mineral llamado dolomita (una mezcla de $CaCO_3$ y $MgCO_3$) sustituye a la piedra caliza para precipitar el hidróxido de magnesio ¿Qué ventaja tiene usar dolomita?

4.131 El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un reactivo industrial importante que se utiliza en fertilizantes, detergentes y en la industria alimenticia. Se produce por dos métodos distintos. En el *método del horno eléctrico*, el fósforo elemental (P_4) se quema en aire para formar P_4O_{10}, que se hace reaccionar con agua para formar H_3PO_4. En el *proceso húmedo*, la roca fosfórica [$Ca_5(PO_4)_3F$] se hace reaccionar con ácido sulfúrico para formar H_3PO_4 (y HF y $CaSO_4$). Escriba las ecuaciones para estos procesos y clasifique cada etapa como reacción de precipitación, ácido-base o redox.

4.132 El nitrato de amonio (NH_4NO_3) es uno de los fertilizantes nitrogenados más importantes. Se puede determinar su pureza al valorar una disolución de NH_4NO_3 con una disolución patrón de NaOH. En un experimento, una muestra de 0.2041 g de NH_4NO_3 preparado industrialmente, requirió 24.42 mL de disolución de NaOH 0.1023 *M* para la neutralización. *a*) Escriba la ecuación iónica neta para la reacción. *b*) ¿Cuál es el porcentaje de pureza de la muestra?

4.133 ¿La siguiente es una reacción redox? Explique.

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$$

4.134 ¿Cuál es el número de oxidación del O en el HFO?

4.135 Utilice modelos moleculares como los de las figuras 4.7 y 4.8 para representar las siguientes reacciones ácido-base:
a) $OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2H_2O$
b) $NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2NH_3$
Identifique el ácido y la base de Brønsted en cada caso.

4.136 El alcohol contenido en una muestra de 10.0 g de san-gre de un conductor, necesitó 4.23 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.07654 *M* para su valoración. ¿Podría la policía procesar al individuo por conducir ebrio? (*Sugerencia:* Véase sección La química en acción de la página 129.)

4.137 Al almacenarse, el ácido nítrico concentrado gradualmente se vuelve amarillento. Explique por qué sucede. (*Sugerencia:* El ácido nítrico se descompone lentamente. El dióxido de nitrógeno es un gas colorido.)

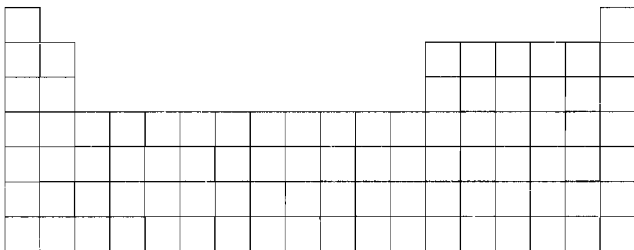
4.138 Describa la preparación de los siguientes gases en el laboratorio: *a*) hidrógeno, *b*) oxígeno, *c*) dióxido de carbono y *d*) nitrógeno. Indique el estado físico de los reactivos y productos en cada caso. [*Sugerencia*: El nitrógeno se puede obtener al calentar nitrito de amonio (NH_4NO_2).]

4.139 Dé una explicación química para cada una de las siguientes situaciones: *a*) Cuando se agrega calcio metálico a una disolución de ácido sulfúrico se genera hidrógeno gaseoso. Varios minutos después, la reacción se hace más lenta y finalmente se detiene aun cuando ninguno de los reactivos se haya consumido. Explique a qué se debe esto. *b*) En la serie de actividad, el aluminio está por arriba del hidrógeno y, sin embargo, el metal no parece reaccionar con vapor de agua y ácido clorhídrico. ¿Por qué? *c*) El sodio y el potasio están situados por arriba del cobre en la serie de actividad. Explique por qué los iones Cu^{2+} presentes en una disolución de $CuSO_4$ no se convierten en cobre metálico al agregar estos metales. *d*) Un metal M reacciona lentamente con vapor de agua. No se observa cambio alguno cuando se coloca en una disolución de sulfato de hierro(II) de color verde pálido. ¿En qué posición de la serie de actividad debe colocarse el metal M? *e*) Antes de que el aluminio metálico se obtuviera por electrólisis, se producía por reducción de

su cloruro ($AlCl_3$) con un metal activo. ¿Qué metales se usarían para producir aluminio de esta manera?

4.140 Consulte la figura 4.18 y explique por qué se debe disolver un sólido completamente antes de llevar la disolución hasta el volumen deseado.

4.141 Utilice el siguiente esquema de la tabla periódica e indique el nombre y la posición de dos metales que sean capaces de *a*) desplazar al hidrógeno del agua fría, *b*) desplazar al hidrógeno del vapor de agua, *c*) desplazar al hidrógeno de un ácido. También indique dos metales que no reaccionen con vapor de agua ni con ácido.

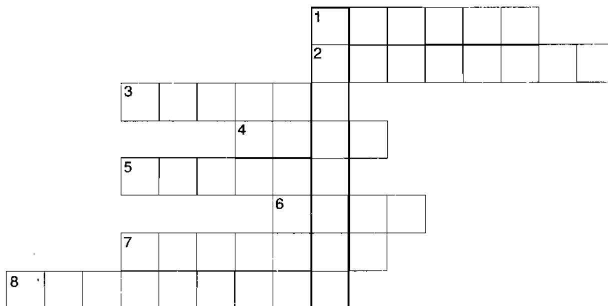


4.142 ¿Puede clasificarse la siguiente reacción de descomposición como una reacción ácido-base? Explique por qué.



$$NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

4.143 Crucigrama de los metales y la serie de actividad.* 1) Desplaza a la plata pero no al plomo. 2) Metal simbólico en muchas versiones de la serie de actividad. 3) Metal no reactivo, una de sus sales se utiliza en la prueba de cloruros. 4) Metal de transición más abundante en la corteza terrestre. 5) Este metal forma un nitrato difícil de descomponer. 6) Metal utilizado en la protección de sacrificio de la corrosión del hierro. 7) Primer miembro de los elementos del Grupo 1A. 8) Este metal no reacciona con agua, pero sí con ácidos. (Tomado de *Metals and the reactivity series*, InfoChem, 23 de septiembre de 1993. Impreso con autorización de *Education in Chemistry*.)



Respuestas a los ejercicios

4.1 *a*) Insoluble, *b*) insoluble, *c*) soluble. **4.2** $Al^{3+}(ac) + 3OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$. **4.3** *a*) Base de Brønsted. *b*) Ácido de Brønsted. **4.4** *a*) P: +3, F: −1; *b*) Mn: +7, O: −2. **4.5** *a*) Reacción de desplazamiento de hidrógeno, *b*) reacción de combinación, *c*) reacción de desproporción, *d*) reacción de desplazamiento de metal. **4.6** 0.452 *M*. **4.7** Diluya 34.2 mL de la solución concentrada hasta 200 mL. **4.8** 92.02%. **4.9** 0.3822 g. **4.10** 10.0 mL. **4.11** 204 mL.

* *N. de la T.* El crucigrama debe resolverse con los nombres de los elementos en inglés.



Misterio químico

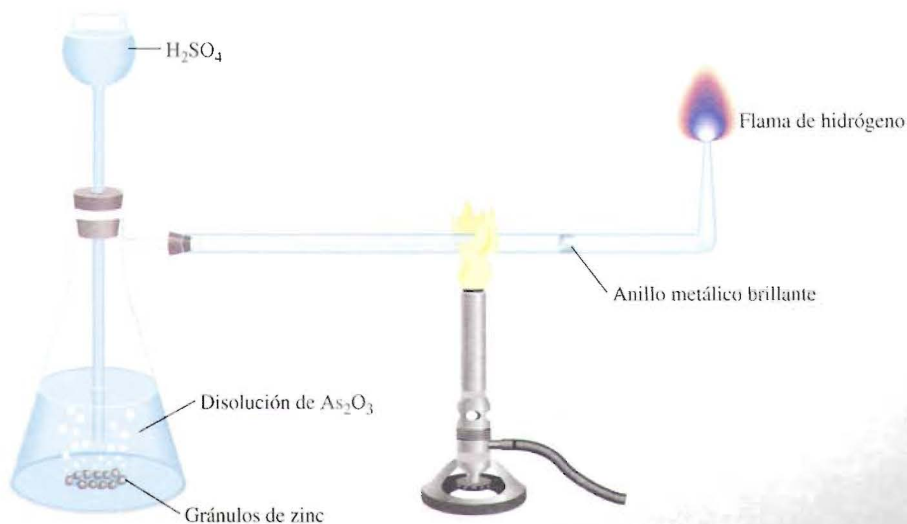
¿Quién mató a Napoleón?

Después de su derrota en Waterloo, en 1815, Napoleón se exilió en Santa Elena, una pequeña isla del océano Atlántico, donde pasó los últimos seis años de su vida. En la década de los sesenta, se analizaron muestras del cabello de Napoleón y se encontró que tenían un alto nivel de arsénico, lo cual sugería que posiblemente fue envenenado. Los sospechosos principales eran el gobernador de Santa Elena, con quien Napoleón no se llevaba bien, y la familia real francesa, que quería evitar su regreso a Francia.

El arsénico elemental no es peligroso. El veneno comúnmente utilizado es en realidad óxido de arsénico(III), As_2O_3, un compuesto blanco que se disuelve en agua, no tiene sabor y es difícil de detectar si se administra por largo tiempo. Alguna vez, a éste se le conoció como "el polvo de la herencia" porque podía añadirse al vino del abuelo para apresurar su muerte y ¡así el nieto podría heredar los bienes!

En 1832, el químico inglés James Marsh desarrolló un procedimiento para detectar arsénico. En esta prueba, que ahora lleva el nombre de Marsh, se combina el hidrógeno formado por la reacción entre zinc y ácido sulfúrico con una muestra del supuesto veneno. Si hay As_2O_3 presente, reacciona con el hidrógeno y forma arsina (AsH_3), un gas tóxico. Cuando la arsina gaseosa se calienta, se descompone y forma arsénico, que se reconoce por su brillo metálico. La prueba de Marsh es un medio de disuasión efectivo para evitar los homicidios con As_2O_3, pero se inventó demasiado tarde para ayudar a Napoleón si es que, en efecto, hubiera sido víctima de envenenamiento intencional con arsénico.

En los inicios de la década de los noventa, surgieron dudas acerca de la teoría de conspiración en la muerte de Napoleón debido a que se encontró que una muestra del papel tapiz de su estudio contenía



Dispositivo para la prueba de Marsh. El ácido sulfúrico se añade a una disolución que contiene óxido de arsénico(III) y zinc metálico. El hidrógeno producido reacciona con el As_2O_3 para formar arsina (AsH_3). Al calentarse, la arsina se descompone y forma hidrógeno gaseoso y arsénico elemental, que tiene un aspecto metálico.

arsenato de cobre ($CuHAsO_4$), un pigmento verde que se utilizaba comúnmente en la época de Napoleón. Se ha sugerido que el clima húmedo de Santa Elena promovió el crecimiento de moho en el papel tapiz. Para librarse del arsénico, el moho pudo haberlo convertido en trimetilarsina [$(CH_3)_3As$], un compuesto volátil y muy venenoso. La exposición prolongada a estos vapores pudo haber deteriorado la salud de Napoleón, lo que explicaría la presencia de arsénico en su cuerpo, aunque no haya sido la causa principal de su muerte. Esta interesante teoría se apoya en el hecho de que los invitados asiduos de Napoleón sufrían trastornos gastrointestinales y otros síntomas de envenenamiento con arsénico, pero su salud mejoraba cuando pasaban muchas horas trabajando en el jardín, el principal pasatiempo en la isla.

Posiblemente nunca se sabrá si Napoleón murió por envenenamiento intencional o accidental con arsénico, pero este ejercicio de detectives de la historia aporta un ejemplo fascinante del uso del análisis químico. Éste no sólo se utiliza en la ciencia forense, sino también tiene una función esencial en el intento de abarcar desde la investigación pura hasta las aplicaciones prácticas, como el control de calidad de productos comerciales y el diagnóstico clínico.



Un rizo del cabello de Napoleón.

Pistas químicas

1. El arsénico en el cabello de Napoleón se detectó por medio de una técnica llamada *activación de neutrones*. Cuando el arsénico-75 se bombardea con neutrones de alta energía, se convierte en el isótopo radiactivo As-76. La energía de los rayos γ emitidos por el isótopo radiactivo es característica del arsénico y la intensidad de los rayos determina cuánto arsénico se encuentra presente en la muestra. Con esta técnica, se pueden detectar cantidades tan pequeñas de arsénico como 5 ng (5×10^{-9} g) por 1 g de material. *a*) Escriba los símbolos para los dos isótopos de As, mostrando el número de masa y el número atómico. *b*) Mencione dos ventajas del análisis del contenido de arsénico por activación de neutrones en lugar del análisis químico.
2. El arsénico no es un elemento esencial para el cuerpo humano. *a*) De acuerdo con la posición que tiene en la tabla periódica, sugiera la causa de su toxicidad. *b*) Aparte del cabello, ¿dónde más se podría buscar la acumulación del elemento si se sospecha de envenenamiento con arsénico?
3. La prueba de Marsh para el arsénico implica los siguientes pasos: *a*) La generación de hidrógeno gaseoso cuando se añade ácido sulfúrico al zinc. *b*) La reacción del hidrógeno con óxido de As(III) para producir arsina. *c*) La transformación de arsina en arsénico por calentamiento. Escriba las ecuaciones que representan estos pasos e identifique el tipo de reacción en cada uno.



El primer vuelo tripulado de un globo de aire caliente tuvo lugar en París, en 1783.

CAPÍTULO 5

Gases

Introducción

En ciertas condiciones de presión y temperatura, es posible que la mayoría de las sustancias existan en alguno de los tres estados de la materia: sólido, líquido o gaseoso. Por ejemplo, el agua puede estar en estado sólido como hielo, en estado líquido como agua o en estado gaseoso como vapor. Las propiedades físicas de una sustancia dependen a menudo de su estado.

Los gases, tema de este capítulo, son en diversos aspectos, mucho más sencillos que los líquidos y los sólidos. El movimiento molecular de los gases resulta totalmente aleatorio, y las fuerzas de atracción entre sus moléculas son tan pequeñas que cada una se mueve en forma libre y fundamentalmente independiente de las otras. Sujetos a cambios de temperatura y presión, los gases se comportan en forma más previsible que los sólidos y los líquidos. Las leyes que norman este comportamiento han desempeñado un importante papel en el desarrollo de la teoría atómica de la materia y la teoría cinética molecular de los gases.

5.1 Sustancias que existen como gases

Vivimos en el fondo de un océano de aire cuya composición porcentual en volumen es aproximadamente de 78% de N_2, 21% de O_2 y 1% de otros gases, incluyendo CO_2. En la década de 1990, la química de esta mezcla de gases vitales se volvió un tema muy relevante debido a los perjudiciales efectos de la contaminación ambiental. En el capítulo 17 se analizarán la química de la atmósfera y los gases contaminantes. Estará enfocado al comportamiento de las sustancias que existen como gases en condiciones atmosféricas normales de presión y temperatura, es decir, a 25°C y 1 atmósfera (atm) de presión (véase sección 5.2).

En la figura 5.1 se ilustran los elementos que son gases en condiciones atmosféricas normales. Observe que el hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno, el flúor y el cloro existen como moléculas diatómicas gaseosas: H_2, N_2, O_2, F_2 y Cl_2. Un alótropo de oxígeno, ozono (O_3), también es un gas a temperatura ambiente. Todos los elementos del grupo 8A, gases nobles, son gases mononoatómicos: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.

Los compuestos iónicos no existen como gases a 25°C y 1 atm, porque los cationes y aniones en un sólido iónico se hallan unidos por fuerzas electrostáticas muy fuertes. Para vencer esas atracciones se necesita aplicar una gran cantidad de energía, que en la práctica significa calentar demasiado al sólido. En condiciones normales, lo único factible es fundir el sólido, por ejemplo, el NaCl se funde a una temperatura alta: 801°C. Para que hierva, se debe elevar la temperatura a más de 1 000°C.

El comportamiento de los compuestos moleculares es más variado; algunos, por ejemplo, CO, CO_2, HCl, NH_3 y CH_4 (metano), son gases, pero la mayoría son líquidos o sólidos a la temperatura ambiente. Sin embargo, por calentamiento se convierten en gases con mayor facilidad que los compuestos iónicos. En otras palabras, los compuestos moleculares por lo regular hierven a temperaturas mucho más bajas que los compuestos iónicos. No hay una regla simple que nos ayude a determinar si cierto compuesto molecular es un gas en condiciones atmosféricas normales. Para hacer tal aseveración se considera necesario entender la naturaleza y magnitud de las fuerzas de atracción entre las moléculas, denominadas *fuerzas intermoleculares* (que se estudian en el capítu-

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

FIGURA 5.1 *Elementos que existen como gases a 25°C y 1 atm (en color azul). Los gases nobles (los elementos del grupo 8A) son especies monoatómicas; los otros elementos existen como moléculas diatómicas. El ozono (O_3) también es un gas.*

Tabla 5.1 Algunas sustancias que existen en estado gaseoso a 1 atm y 25°C

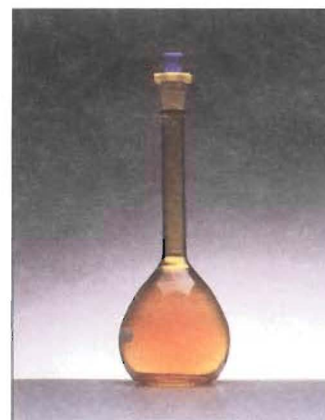
Elementos	Compuestos
H_2 (hidrógeno molecular)	HF (fluoruro de hidrógeno)
N_2 (nitrógeno molecular)	HCl (cloruro de hidrógeno)
O_2 (oxígeno molecular)	HBr (bromuro de hidrógeno)
O_3 (ozono)	HI (yoduro de hidrógeno)
F_2 (flúor molecular)	CO (monóxido de carbono)
Cl_2 (cloro molecular)	CO_2 (dióxido de carbono)
He (helio)	NH_3 (amoniaco)
Ne (neón)	NO (óxido nítrico)
Ar (argón)	NO_2 (dióxido de nitrógeno)
Kr (kriptón)	N_2O (óxido nitroso)
Xe (xenón)	SO_2 (dióxido de azufre)
Rn (radón)	H_2S (sulfuro de hidrógeno)
	HCN (cianuro de hidrógeno)*

* *Aunque el punto de ebullición del HCN es 26°C, se considera como gas en las condiciones atmosféricas ordinarias.*

Un gas es una sustancia que normalmente se halla en estado gaseoso a temperaturas y presiones ordinarias; un vapor es la forma gaseosa de cualquier sustancia que es líquida o sólida a temperaturas y presiones normales. Entonces, a 25°C y 1 atm de presión, se habla de vapor de agua y oxígeno gaseoso.

lo 11). En general, mientras más fuertes sean esas atracciones, es menor la posibilidad de que un compuesto exista como gas a las temperaturas ordinarias.

De los gases que se indican en la tabla 5.1, sólo el O_2 es esencial para la vida. El sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el cianuro de hidrógeno (HCN) son muy venenosos, en tanto que otros, como el CO, NO_2, O_3 y SO_2, resultan un poco menos tóxicos. Los gases He, Ne y Ar son químicamente inertes, es decir, no reaccionan con ninguna otra sustancia. La mayoría de los gases son incoloros, con excepción del F_2, Cl_2 y NO_2. El color café oscuro del NO_2 es visible a veces en el aire contaminado. Todos los gases poseen las siguientes características físicas:



NO_2 gaseoso.

- Adoptan la forma y el volumen del recipiente que los contiene.
- Se consideran los más compresibles de los estados de la materia.
- Cuando se encuentran confinados en el mismo recipiente se mezclan completa y uniformemente.
- Cuentan con densidades mucho menores que los sólidos y líquidos.

5.2 Presión de un gas

Los gases ejercen presión sobre cualquier superficie con la que entren en contacto, ya que las moléculas gaseosas se hallan en constante movimiento. Los humanos nos hemos adaptado fisiológicamente tan bien a la presión del aire que nos rodea, que usualmente desconocemos su existencia, quizás como los peces son inconscientes de la presión del agua sobre ellos.

La presión atmosférica se demuestra fácilmente. Un ejemplo común es al beber un líquido con un popote. Al succionar el aire del popote se reduce la presión en su interior, el vacío creado se llena con el líquido que es empujado hacia la parte superior del popote por la mayor presión atmosférica.

Unidades del sistema internacional (SI) para la presión

La presión es una de las propiedades de los gases que se mide con mayor facilidad. Para entender cómo se mide la presión de un gas, conviene saber cómo se obtienen las unidades de medición. Para ello, se empezará con la velocidad y la aceleración.

La *velocidad* se define como el cambio en la distancia en función del tiempo; es decir,

$$\text{velocidad} = \frac{\text{distancia recorrida}}{\text{tiempo transcurrido}}$$

La unidad SI de velocidad es m/s, aunque también se utiliza cm/s.

La *aceleración* es el cambio de velocidad en función del tiempo, o

$$\text{aceleración} = \frac{\text{cambio de velocidad}}{\text{tiempo transcurrido}}$$

La aceleración se mide en m/s^2 (o cm/s^2).

La segunda ley del movimiento, formulada por Sir Isaac Newton[1] a finales del siglo XVII, define otro término, llamado *fuerza*, del cual se derivan las unidades de presión. De acuerdo con esta ley,

$$\text{fuerza} = \text{masa} \times \text{aceleración}$$

De una manera burda, 1 N es equivalente a la fuerza ejercida por la gravedad de la Tierra sobre una manzana.

En este contexto, la *unidad SI de fuerza* es el ***newton (N)***, donde

$$1\ \text{N} = 1\ \text{kg m/s}^2$$

Por último, la ***presión*** se define como la *fuerza aplicada por unidad de área:*

$$\text{presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}}$$

La unidad SI de presión es el ***pascal (Pa)***[2], que se define como *un newton por metro cuadrado*:

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{N/m}^2$$

Presión atmosférica

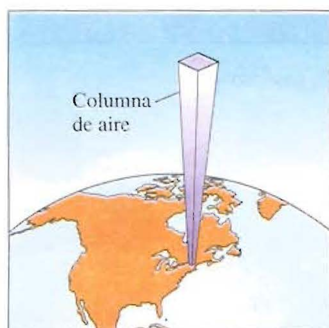


FIGURA 5.2 *La presión que se ejerce por una columna de aire se extiende de la superficie de la Tierra (nivel del mar) a la atmósfera superior.*

Los átomos y las moléculas de los gases en la atmósfera, como el resto de la materia, están sujetos a la atracción gravitacional de la Tierra; por consiguiente, la atmósfera es mucho más densa cerca de la superficie de la Tierra que a altitudes elevadas. (El aire fuera de la cabina presurizada de un avión a 9 km es muy ligero para ser respirado.) De hecho, la densidad del aire disminuye muy rápido al aumentar la distancia a la Tierra. Las mediciones señalan que aproximadamente 50% de la atmósfera se encuentra dentro de 6.4 km de la superficie de la Tierra, el 90% dentro de 16 km, y el 99% dentro de 32 km. No sorprende que cuanto más denso sea el aire, mayor es la presión que ejerce. La fuerza que experimenta cualquier superficie expuesta a la atmósfera de la Tierra es igual al *peso de la columna de aire que está encima de ella*. La ***presión atmosférica,*** como lo indica su nombre, es *la presión que ejerce la atmósfera de la Tierra* (figura 5.2). El valor real de la presión atmosférica depende de la localización, la temperatura y las condiciones climáticas.

¿Cómo se mide la presión atmosférica? Probablemente ***el barómetro*** es el *instrumento más común para medirla*. Un barómetro sencillo consta en un tubo largo de vidrio, cerrado de un extremo y lleno de mercurio. Si el tubo se invierte con cuidado sobre

[1] Sir Isaac Newton (1642-1726), matemático, físico y astrónomo inglés, es considerado por muchos como uno de los dos físicos más grandes que ha conocido el mundo (el otro es Albert Einstein). Difícilmente hay una rama de la física en la que Newton no haya hecho una contribución importante. Su libro *Principia*, publicado en 1687, marca una era en la historia de la ciencia.

[2] Blaise Pascal (1623-1662). Matemático y físico francés. Su trabajo abarcó un campo amplio en las matemáticas y la física, pero su especialidad era el área de la hidrodinámica (el estudio del movimiento de los fluidos). También inventó una calculadora.

un recipiente con mercurio, de manera que no entre aire en el tubo, parte del mercurio saldrá del tubo hacia el recipiente, creando un vacío en el extremo superior (figura 5.3). El peso del mercurio remanente en el tubo se conserva por la presión atmosférica que actúa sobre la superficie del mercurio en el recipiente. La ***presión atmosférica estándar (1 atm)*** es igual a *la presión que soporta una columna de mercurio exactamente de 760 mm (o 76 cm) de altura a 0°C al nivel del mar*. En otras palabras, la presión atmosférica estándar es igual a la presión de 760 mmHg, donde mmHg representa la presión ejercida por una columna de mercurio de 1 mm de altura. La unidad de mmHg también se llama *torr*, en honor del científico italiano Evangelista Torricelli[3], quien inventó el barómetro. Así

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

y

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$$

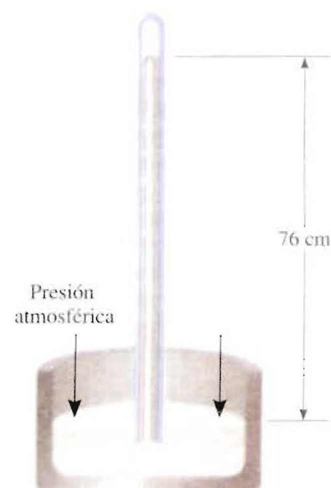


FIGURA 5.3 *Un barómetro para medir la presión atmosférica. Encima del mercurio contenido en el tubo hay un vacío. La columna de mercurio se mantiene por la presión atmosférica.*

La relación entre atmósferas y pascales (véase apéndice 2) es

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

y, dado que 1 000 Pa = 1 kPa (kilopascal)

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$

Los siguientes ejemplos muestran la conversión de mmHg a atm y kPa.

Ejemplo 5.1 La presión externa de un avión de propulsión que vuela a gran altitud es considerablemente menor que la presión atmosférica estándar. Por ello, el aire del interior de la cabina debe presurizarse para proteger a los pasajeros. ¿Cuál es la presión (en atm) en la cabina si la lectura del barómetro es 688 mmHg?

Razonamiento y solución Se trata de un problema de conversión de unidades y se necesita el factor unitario (1 atm/760 mmHg). Así, la presión atmosférica es

$$\text{presión} = 688 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0.905 \text{ atm}$$

Problema similar: 5.14.

Ejercicio Convierta 749 mmHg en atmósferas.

Ejemplo 5.2 La presión atmosférica en San Francisco en un cierto día fue de 732 mmHg. ¿Cuál fue la presión en kPa?

Razonamiento y solución Como en el ejemplo 5.1, también es un problema de conversión de unidades. Las ecuaciones necesarias son

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

[3] Evangelista Torricelli (1608-1674). Matemático italiano. Todo indica que Torricelli fue la primera persona que reconoció la existencia de la presión atmosférica.

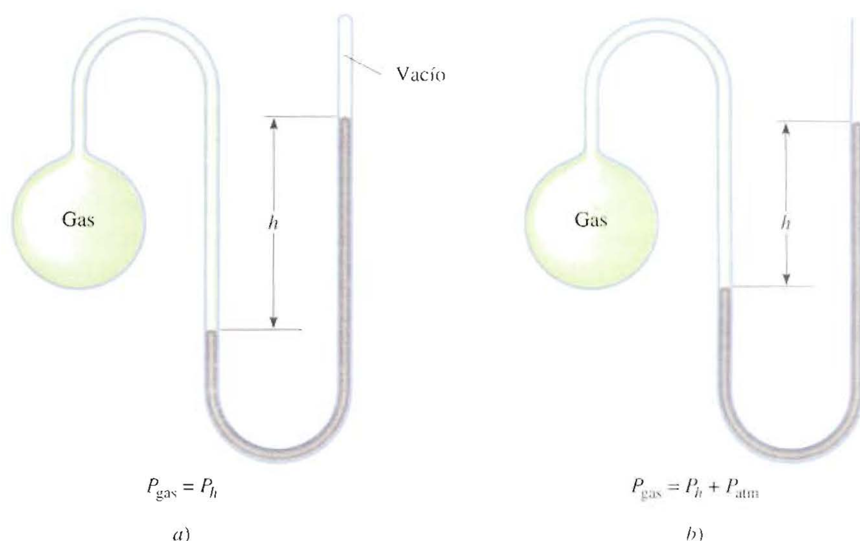


FIGURA 5.4 *Dos tipos de manómetros utilizados para medir las presiones de los gases. a) La presión del gas es menor que la presión atmosférica. b) La presión del gas es mayor que la presión atmosférica.*

que permiten calcular la presión atmosférica en kPa:

$$\text{presión} = 732\ \text{mmHg} \times \frac{1.01325 \times 10^5\ \text{Pa}}{760\ \text{mmHg}}$$

$$= 9.76 \times 10^4\ \text{Pa}$$

$$= 97.6\ \text{kPa}$$

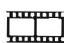
Problema similar: 5.13.

Ejercicio Convierta 295 mmHg en kilopascales.

Un ***manómetro*** es *un dispositivo para medir la presión de los gases distintos a los de la atmósfera.* El principio de operación de un manómetro es parecido al de un barómetro. Existen dos tipos de manómetros, que se observan en la figura 5.4. El *manómetro de tubo cerrado* se utiliza comúnmente para medir presiones menores a la presión atmosférica [figura 5.4*a*)], mientras que el *manómetro de tubo abierto* es más adecuado para medir presiones iguales o mayores que la presión atmosférica [figura 5.4*b*)].

Casi todos los barómetros y la mayoría de los manómetros emplean mercurio como fluido de trabajo, a pesar de que es una sustancia tóxica, al igual que sus vapores. La razón es que el mercurio tiene una densidad muy alta (13.6 g/mL) en comparación con la mayoría de los líquidos. Como la altura de la columna de un líquido es inversamente proporcional a su densidad, esta propiedad permite construir barómetros y manómetros pequeños que se manipulan con facilidad.

5.3 Las leyes de los gases



Leyes de los gases

Las leyes de los gases que se estudiarán en este capítulo son producto de incontables experimentos que se realizaron sobre las propiedades físicas de los gases durante varios siglos. Cada una de las generalizaciones en cuanto al comportamiento macroscópico de las sustancias gaseosas representa una etapa importante en la historia de la ciencia. En conjunto, tales generalizaciones han tenido un papel muy destacado en el desarrollo de muchas ideas de la química.

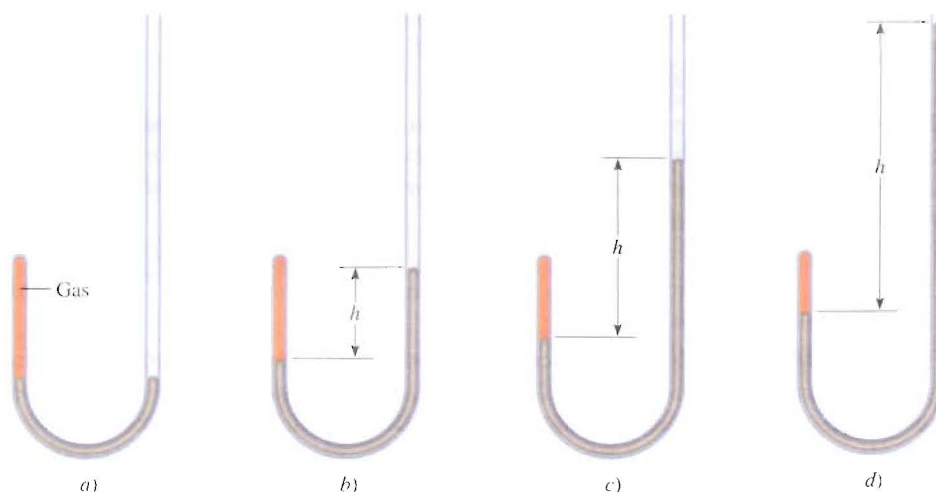


FIGURA 5.5 *Aparato para estudiar la relación entre la presión y el volumen de un gas. En a) la presión del gas es igual a la presión atmosférica. La presión ejercida sobre el gas aumenta desde a) hasta d) a medida que se agrega mercurio, y el volumen del gas disminuye, como lo predice la ley de Boyle. La presión adicional ejercida sobre el gas se observa por la diferencia entre los niveles de mercurio (h mmHg). La temperatura del gas se mantiene constante.*

La relación presión-volumen: ley de Boyle

En el siglo XVII, Robert Boyle[4] estudió sistemática y cuantitativamente el comportamiento de los gases. En una serie de experimentos, Boyle analizó la relación que hay entre la presión y el volumen de una muestra de un gas, por medio de un aparato como el que se ilustra en la figura 5.5. La presión ejercida sobre el gas por el mercurio que se agrega al tubo, como se presenta en la figura 5.5*a*), es igual a la presión atmosférica. En tanto en la 5.5*b*) se aprecia que un aumento en la presión, debido a la adición mayor de mercurio, conduce a una disminución del volumen del gas y a un desnivel en la columna de mercurio. Boyle notó que cuando la temperatura se mantiene constante, el volumen (V) de una cantidad dada de un gas se reduce cuando la presión total que se aplica (P) —la presión atmosférica más la presión debida al mercurio añadido—, aumenta. Esta relación entre presión y volumen es clara en las figuras 5.5*b*), *c*) y *d*). Por el contrario, si la presión que se aplica decrece, el volumen del gas aumenta. En la tabla 5.2 se indican los resultados de algunas mediciones de presión y volumen.

La presión aplicada a un gas es igual a la presión del gas.

Los datos de P y V registrados en la tabla 5.2 son congruentes con esta expresión matemática que señala la relación inversa entre la presión y el volumen:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

donde el símbolo $\propto$ significa *proporcional a*. Para cambiar el signo $\propto$ por el de igualdad se escribe

Tabla 5.2 Relaciones típicas de presión y volumen obtenidas por Boyle

P (mmHg)	724	869	951	998	1230	1893	2250
V (unidades arbitrarias)	1.50	1.33	1.22	1.16	0.94	0.61	0.51
PV	1.09×10^3	1.16×10^3	1.16×10^3	1.16×10^3	1.2×10^3	1.2×10^3	1.1×10^3

[4] Robert Boyle (1627-1691). Químico y filósofo británico. Aunque se le asocia comúnmente con la ley de los gases que lleva su nombre, Boyle, realizó muchas otras contribuciones importantes a la química y a la física. Aun cuando estuvo en desacuerdo frecuente con sus contemporáneos científicos, su libro *El químico escéptico* (1661) ha influido en diversas generaciones de químicos.

$$P = k_1 \times \frac{1}{V} \qquad (5.1a)$$

donde k_1 es una constante llamada *constante de proporcionalidad.* La ecuación (5.1*a*) es una expresión de la ***ley de Boyle***, la cual establece que *la presión de una cantidad fija de un gas mantenido a temperatura constante es inversamente proporcional al volumen del gas*. Reordenando la ecuación (5.1*a*) se obtiene

$$PV = k_1 \qquad (5.1b)$$

Esta forma de la ley de Boyle establece que el producto de la presión y el volumen de un gas a temperatura y cantidad del gas constantes, es una constante. En al figura 5.6 se observa una representación esquemática de la ley de Boyle. La cantidad n es el número de moles del gas y R es una constante, que se definirá en la sección 5.4. Así, la constante de proporcionalidad, k_1, de la ecuación (5.1) es igual a nRT.

El concepto de una cantidad proporcional a otra y el uso de una constante de proporcionalidad se explica con la siguiente analogía. El ingreso diario de un cine depende tanto del precio de los boletos (en pesos por boleto) como del número de boletos vendidos. Si se supone que el cine cobra por todos los boletos al mismo precio, se escribe

$$\text{ingreso} = (\text{pesos/boleto}) \times \text{número de boletos vendidos}$$

Como el número de boletos vendidos varía diariamente, se dice que el ingreso en un día determinado es proporcional al número de boletos vendidos:

$$\begin{aligned}\text{ingreso} &\propto \text{número de boletos vendidos}\\ &= C \times \text{número de boletos vendidos}\end{aligned}$$

donde C, la constante de proporcionalidad, es el precio por boleto.

En la figura 5.7 se muestran dos formas convencionales de expresión gráfica de los descubrimientos de Boyle. La figura 5.7*a*) es un gráfico de la ecuación $PV = k_1$; la figura 5.7*b*) es un gráfico de la ecuación equivalente $P = k_1 \times 1/V$. Observe que esta última es una ecuación lineal de la forma $y = mx + b$, donde $b = 0$.

Aunque los valores individuales de presión y volumen pueden variar mucho para una muestra dada de un gas, siempre que la temperatura permanezca constante y la cantidad de gas no cambie, el producto $P \times V$ será igual a la misma constante. Por consiguiente, para una muestra de un gas bajo dos condiciones distintas a temperatura constante, se tiene

$$P_1V_1 = k_1 = P_2V_2$$

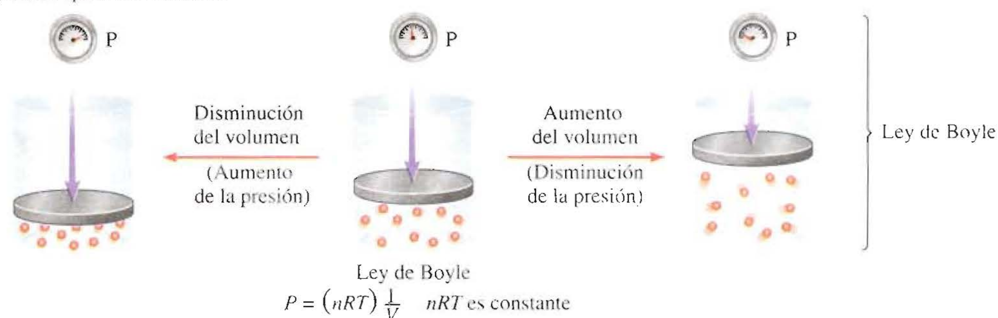
o

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad (5.2)$$

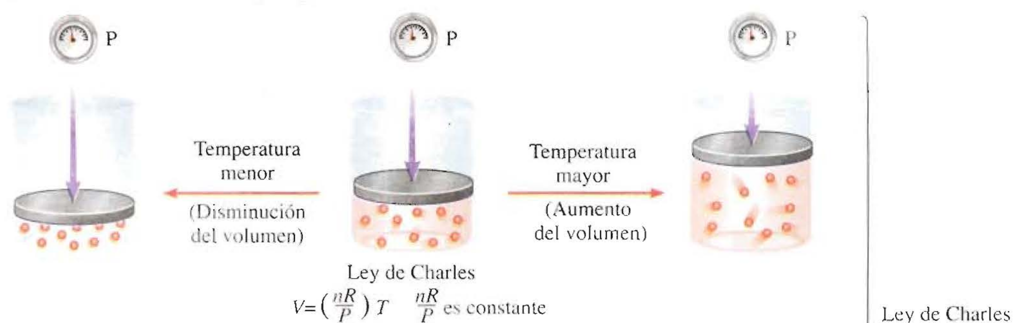
donde V_1 y V_2 son los volúmenes a las presiones P_1 y P_2, respectivamente.

Una aplicación común de la ley de Boyle, es predecir, con base en la ecuación (5.2), en qué forma se afectará el volumen de un gas por un cambio de presión, o cómo impactará la presión ejercida por un gas mediante el cambio de volumen. En el ejemplo 5.3 se ilustra el procedimiento para resolver problemas con la ley de Boyle.

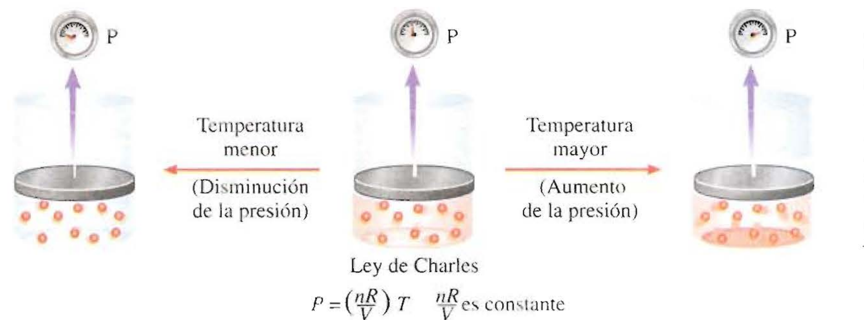
Aumento y disminución del volumen de un gas a temperatura constante



Calentamiento o enfriamiento de un gas a presión constante



Calentamiento o enfriamiento de un gas a volumen constante



Dependencia del volumen de la cantidad de un gas a temperatura y presión constantes

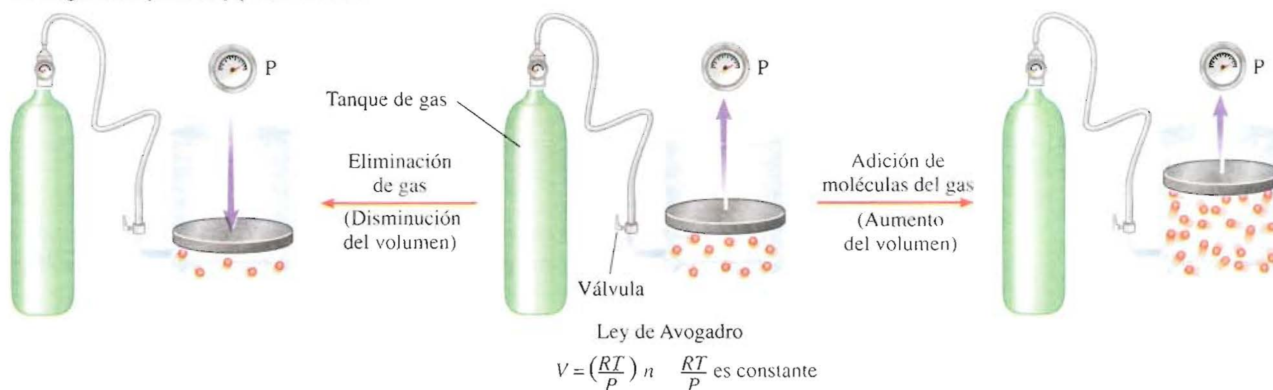


FIGURA 5.6 *Representación esquemática de las leyes de Boyle, Charles y Avogadro.*

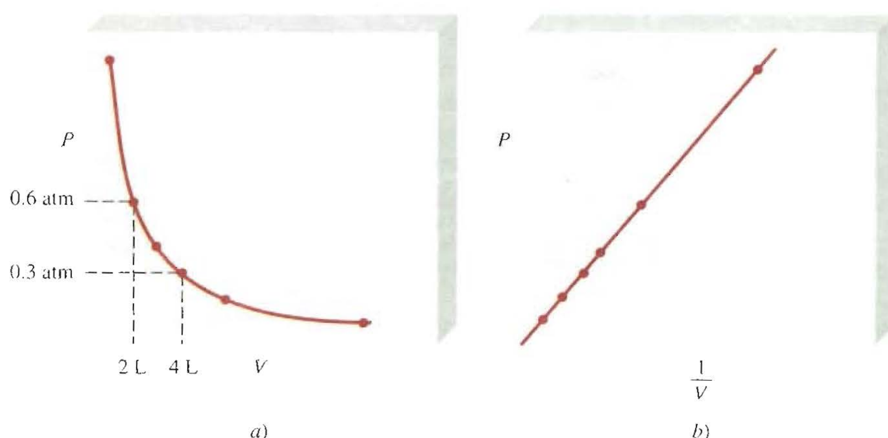


FIGURA 5.7 *En estos gráficos se representa la variación del volumen de una muestra de gas con la presión que se ejerce sobre él a temperatura constante. a) P contra V. Observe que el volumen del gas se duplica cuando la presión se reduce a la mitad; b) P contra 1/ V.*



Un globo de investigación científica.

Ejemplo 5.3 Un globo inflado con un volumen de 0.55 L al nivel del mar (1.0 atm) se deja elevar a una altura de 6.5 km, donde la presión es de casi 0.40 atm.

Suponiendo que la temperatura permanece constante, ¿cuál es el volumen final del globo?

Razonamiento y solución Observe que el número de moles y la temperatura del gas se mantienen constantes; por tanto, se utiliza la ley de Boyle. A partir de la ecuación (5.2):

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

donde

Condiciones iniciales	Condiciones finales
$P_1 = 1.0$ atm	$P_2 = 0.40$ atm
$V_1 = 0.55$ L	$V_2 = ?$

Así

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2}$$

$$= 0.55\ \text{L} \times \frac{1.0\ \text{atm}}{0.40\ \text{atm}}$$

$$= 1.4\ \text{L}$$

Comentario Cuando la presión se reduce (a una temperatura constante), el volumen aumenta. El volumen final es mayor que el inicial, de modo que la respuesta resulta razonable.

Problema similar: 5.17.

Ejercicio Una muestra de cloro gaseoso ocupa un volumen de 946 mL a una presión de 726 mmHg. Calcule la presión del gas (en mmHg) si el volumen se reduce a temperatura constante a mL.

La relación temperatura-volumen: ley de Charles y de Gay-Lussac

La ley de Boyle depende de que la temperatura del sistema permanezca constante. Pero suponga que cambia la temperatura. ¿Cómo afectará el cambio de la temperatura al volumen y la presión de un gas? Veamos por principio de cuentas el efecto de la temperatura sobre el volumen de un gas. Los primeros investigadores que estudiaron esta relación fueron los científicos franceses, Jacques Charles[5] y Joseph Gay-Lussac[6]. Sus estudios demostraron que, a una presión constante, el volumen de una muestra de gas se expande cuando se calienta y se contrae al enfriarse (figura 5.8). Las relaciones cuantitativas implicadas en estos cambios de temperatura y volumen del gas resultan notablemente congruentes. Por ejemplo, se observa un fenómeno interesante cuando se estudia la relación entre temperatura y volumen a varias presiones. A cualquier presión dada, el gráfico de volumen contra temperatura es una línea recta. Extrapolando la recta al volumen cero, se encuentra que la intersección en el eje de temperatura tiene un valor de −273.15°C. A cualquier otra presión se obtiene una recta diferente para el gráfico de volumen y temperatura, pero se alcanza la *misma* intersección de −273.15°C para la temperatura correspondiente al volumen cero (figura 5.9). (En la práctica, se puede medir el volumen de un gas sólo en un intervalo limitado de temperatura, ya que todos los gases se condensan a bajas temperaturas para formar líquidos.)

En 1848, Lord Kelvin[7] comprendió el significado de dicho fenómeno. Identificó la temperatura de −273.15°C como el ***cero absoluto***, teóricamente *la temperatura más baja posible*. Tomando el *cero absoluto como punto de partida*, estableció entonces una ***escala de temperatura absoluta***, conocida ahora como ***escala de temperatura Kelvin*** (véase sección 1.7). En la escala Kelvin, un kelvin (K) es igual en *magnitud* a un grado Celsius. La única diferencia entre la escala de temperatura absoluta y la de Celsius es la posición del cero. Los puntos importantes de las dos escalas se comparan del siguiente modo:

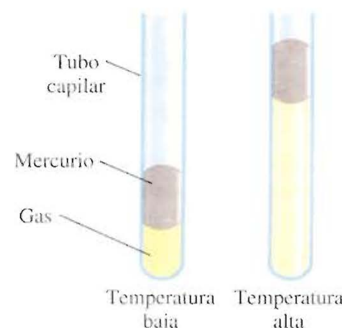


FIGURA 5.8 *Variación del volumen de una muestra de gas con la temperatura, a presión constante. La presión ejercida sobre el gas es la suma de la presión atmosférica y la presión debida al peso de la columna de mercurio.*

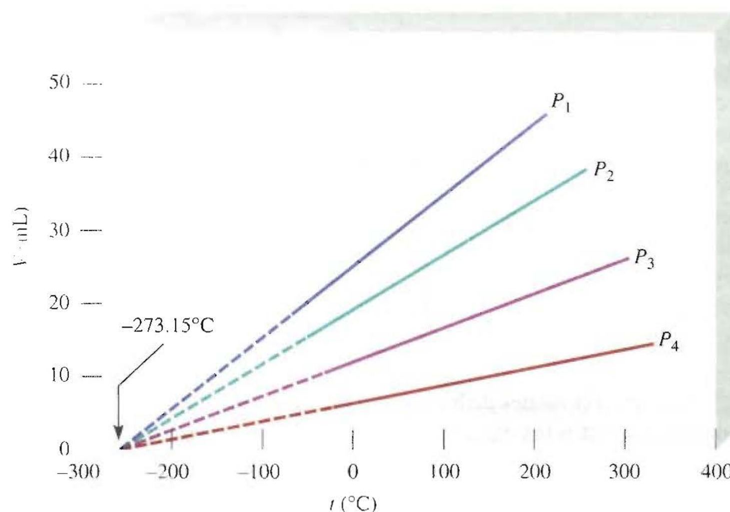


FIGURA 5.9 *Variación del volumen de una muestra de gas con el cambio de temperatura a presión constante. Cada línea representa la variación a una cierta presión. Las presiones aumentan desde P_1 hasta P_4. Todos los gases terminan por condensarse (se vuelven líquidos) si se enfrían a temperaturas suficientemente bajas; las líneas sólidas representan la región de temperatura por arriba del punto de condensación. Al extrapolar estas líneas (líneas interrumpidas), todas coinciden en el punto que representa el volumen cero y una temperatura de −273.15°C.*

[5] Jacques Alexandre Cesar Charles (1746-1823). Físico francés. Fue un orador dotado, inventor de aparatos científicos y la primera persona que utilizó hidrógeno para inflar globos.

[6] Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). Químico y físico francés. Como Charles, Gay-Lussac fue también un entusiasta de los globos. En una ocasión ascendió a 20,000 pies para recoger muestras de aire y analizarlas.

[7] William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907). Matemático y físico escocés. Kelvin hizo trabajos importantes en casi todas las ramas de la física.

En condiciones experimentales especiales, los científicos han logrado estar a unas fracciones del cero absoluto o kelvin.

	Escala Kelvin	Escala Celsius
Cero absoluto	0 K	−273.15°C
Punto de congelación del agua	273.15 K	0°C
Punto de ebullición del agua	373.15 K	100°C

La conversión entre °C y K se encuentra en la página 17. En la mayoría de los cálculos de este texto se utilizará 273 en lugar de 273.15 para relacionar K y °C. Por convenio, se utiliza T para denotar la temperatura absoluta (kelvin) y t para indicar la temperatura en la escala Celsius.

La dependencia del volumen de un gas con la temperatura, se da por

$$V \propto T$$

$$V = k_2 T$$

o

$$\frac{V}{T} = k_2 \qquad (5.3)$$

donde k_2 es la constante de proporcionalidad. La ecuación (5.3) se conoce como ***ley de Charles y de Gay-Lussac***, o simplemente ***ley de Charles***, la cual establece que *el volumen de una cantidad fija de gas, mantenida a presión constante, es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas.* La ley de Charles también se ilustra en la figura 5.6. Se observa que el factor de proporcionalidad, k_2, en la ecuación (5.3) es igual a nR/P.

Otra forma de presentar la ley de Charles muestra que para una cantidad de gas y volumen constantes, la presión del gas es directamente proporcional a la temperatura.

$$P \propto T$$

$$P = k_3 T$$

o

$$\frac{P}{T} = k_3 \qquad (5.4)$$

En la figura 5.6 se aprecia que $k_3 = nR/V$.

Igual como se hizo para la relación presión y volumen a temperatura constante, es posible comparar dos condiciones de volumen y temperatura para una muestra dada de un gas a presión constante. De la ecuación (5.3) se puede escribir

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

o

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad (5.5)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes de los gases a las temperaturas T_1 y T_2 (ambas en kelvin), respectivamente. En todos los cálculos subsecuentes se supone que las temperaturas dadas en °C son exactas, de modo que no se alterarán el número de cifras significativas.

El siguiente ejemplo ilustra el uso de la ley de Charles.

Ejemplo 5.4 Una muestra de 452 mL de flúor gaseoso se calienta de 22 a 187°C a presión constante. ¿Cuál es su volumen final?

Razonamiento y solución Este cambio se realiza a presión y número de moles del gas constante, así que se puede aplicar la ley de Charles [ecuación (5.5)]:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

donde

Condiciones iniciales	Condiciones finales
$V_1 = 452$ mL	$V_2 = ?$
$T_1 = (22 + 273)$ K $= 295$ K	$T_2 = (187 + 273)$ K $= 460$ K

Recuerde convertir °C a K al resolver problemas de las leyes de los gases.

Por tanto

$$V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 452 \text{ mL} \times \frac{460 \text{ K}}{295 \text{ K}}$$

$$= 705 \text{ mL}$$

Comentario Como se ve, el gas se expande cuando se calienta a presión constante.

Problema similar: 5.21.

Ejercicio Una muestra de monóxido de carbono gaseoso ocupa 3.20 L a 125°C. Calcule la temperatura a la que el gas ocupará un volumen de 1.54 L si la presión se mantiene constante.

La relación entre volumen y cantidad: ley de Avogadro

El trabajo del científico italiano Amedeo Avogadro complementó los estudios de Boyle, Charles y Gay-Lussac. En 1811 publicó una hipótesis en donde estableció que a la misma temperatura y presión, volúmenes iguales de diferentes gases contienen el mismo número de moléculas (o átomos si el gas es monoatómico). De ahí que el volumen de cualquier gas debe ser proporcional al número de moles de moléculas presentes, es decir

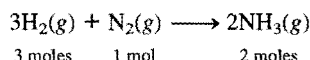
El nombre de Avogadro apareció primero en la sección 3.2.

$$V \propto n$$

$$V = k_4 n \tag{5.6}$$

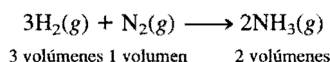
donde n representa el número de moles y k_4 es la constante de proporcionalidad. La ecuación (5.6) es la expresión matemática de la ***ley de Avogadro***, la cual establece que *a presión y temperatura constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles del gas presente*. En la figura 5.6 se observa que $k_4 = RT/P$.

De acuerdo con la ley de Avogadro cuando dos gases reaccionan entre sí, los volúmenes que reaccionan de cada uno de los gases tienen una relación sencilla entre sí. Si el producto es un gas, su volumen se relaciona con el volumen de los reactivos por medio de una relación sencilla (un hecho demostrado antes por Gay-Lussac). Por ejemplo, considere la síntesis de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares:

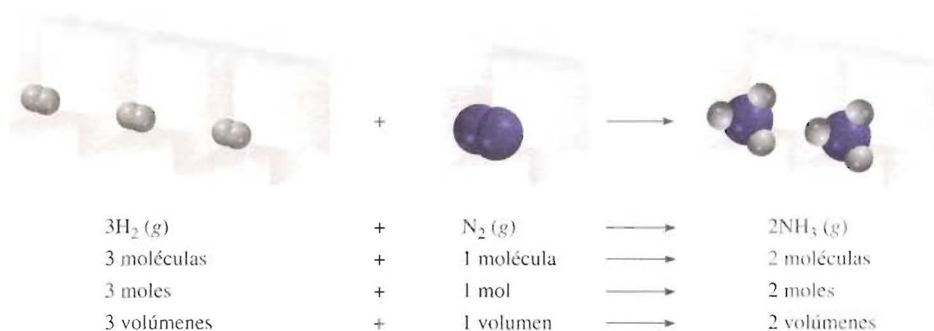


$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$
3 moles 1 mol 2 moles

Dado que a la misma temperatura y presión, los volúmenes de los gases son directamente proporcionales al número de moles de los gases presentes, ahora se puede escribir



$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$
3 volúmenes 1 volumen 2 volúmenes



$3H_2(g)$	+	$N_2(g)$	⟶	$2NH_3(g)$
3 moléculas	+	1 molécula	⟶	2 moléculas
3 moles	+	1 mol	⟶	2 moles
3 volúmenes	+	1 volumen	⟶	2 volúmenes

FIGURA 5.10 *Relación de volúmenes de gases en una reacción química. La relación de volumen de hidrógeno molecular a nitrógeno molecular es 3:1, y la de amoniaco (el producto) a hidrógeno molecular y a nitrógeno molecular combinados (los reactivos) es 2:4 o 1:2.*

La relación de volumen de hidrógeno molecular a nitrógeno molecular es 3:1, y la de amoniaco (el producto) a hidrógeno molecular y nitrógeno molecular (los reactivos) es 2:4 o 1:2 (figura 5.10).

5.4 La ecuación del gas ideal

Resumiendo las leyes de los gases que se han analizado hasta el momento:

$$\text{Ley de Boyle: } V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{a } n \text{ y } T \text{ constantes})$$
$$\text{Ley de Charles: } V \propto T \quad (\text{a } n \text{ y } P \text{ constantes})$$
$$\text{Ley de Avogadro: } V \propto n \quad (\text{a } P \text{ y } T \text{ constantes})$$

Es posible combinar las tres expresiones a una sola ecuación maestra para el comportamiento de los gases:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$
$$= R\frac{nT}{P}$$

o

$$PV = nRT \tag{5.7}$$

donde R, la *constante de proporcionalidad*, se denomina ***constante de los gases***. La ecuación (5.7), conocida como ***ecuación del gas ideal***, *explica la relación entre las cuatro variables P, V, T y n.* Un ***gas ideal*** es *un gas hipotético cuyo comportamiento de presión, volumen y temperatura se puede describir completamente por la ecuación del gas ideal.* Las moléculas de un gas ideal no se atraen o se repelen entre sí, y su volumen es despreciable en comparación con el volumen del recipiente que lo contiene. Aunque en la naturaleza no existe un gas ideal, las discrepancias en el comportamiento de los gases reales en márgenes razonables de temperatura y presión no alteran sustancialmente los cálculos. Por tanto, se puede usar con seguridad la ecuación del gas ideal para resolver muchos problemas de gases.

Antes de aplicar la ecuación del gas ideal a un sistema real, se debe calcular R, la constante de los gases. A 0°C (273.15 K) y 1 atm de presión, muchos gases reales se comportan como un gas ideal. En los experimentos se demuestra que en esas condiciones, 1 mol de un gas ideal ocupa un volumen de 22.414 L, que es un poco mayor que el

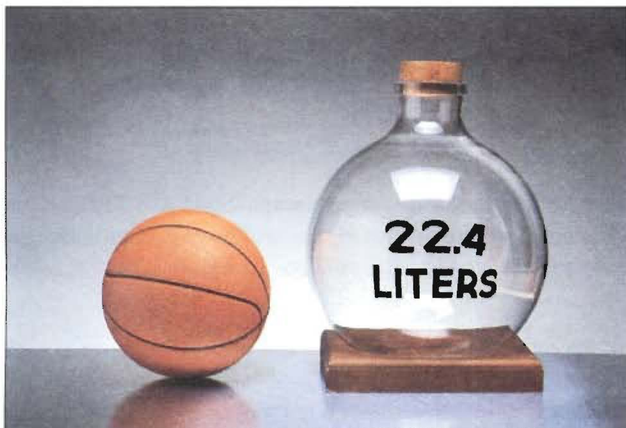


FIGURA 5.11 *Comparación del volumen molar a TPE (aproximadamente 22.4 L) con una pelota de basquetbol.*

volumen de una pelota de basquetbol, como se ilustra en la figura 5.11. *Las condiciones de 0°C y 1 atm* se denominan ***temperatura y presión estándar***, y a menudo se abrevian ***TPE***. De la ecuación (5.7), se puede escribir

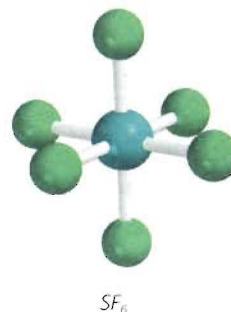
$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} \\ &= \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} \\ &= 0.082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= 0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

La constante de los gases se puede expresar en distintas unidades (véase apéndice 2).

Los puntos entre L y atm, y entre K y mol, recuerdan que tanto L como atm están en el numerador, y que K y mol están en el denominador. Para la mayoría de los cálculos, se redondeará el valor de R a tres cifras significativas (0.0821 L · atm/K · mol), y se utilizará 22.41 L para el volumen molar de un gas a TPE.

En el siguiente ejemplo se indica que si se conoce la cantidad, el volumen y la temperatura de un gas, es posible calcular su presión al utilizar la ecuación del gas ideal.

Ejemplo 5.5 El hexafluoruro de azufre (SF_6) es un gas incoloro e inodoro muy poco reactivo. Calcule la presión (en atm) ejercida por 1.82 moles del gas en un recipiente de acero de 5.43 L de volumen a 69.5°C.



SF_6

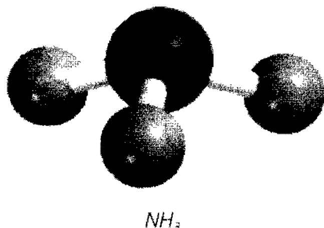
Razonamiento y solución Este problema ofrece información acerca del número de moles, el volumen y la temperatura de un gas, pero no presenta cambio en ninguna de las cantidades. Por tanto, para calcular la presión se utiliza la ecuación del gas ideal, que puede reordenarse y se obtiene

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(1.82 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/k} \cdot \text{mol})(69.5 + 273) \text{ K}}{5.43 \text{ L}} \\ &= 9.42 \text{ atm} \end{aligned}$$

Problema similar: 5.30.

Ejercicio Calcule el volumen (en litros) ocupado por 2.12 moles de óxido nítrico (NO) a 6.54 atm y 76°C.

Dado que el volumen molar de un gas ocupa 22.41 L a TPE, se puede calcular el volumen de un gas en condiciones de TPE sin utilizar la ecuación del gas ideal.



NH_3

Ejemplo 5.6 Calcule el volumen (en litros) que ocupan 7.40 g de NH_3 a TPE.

Razonamiento y solución Si se acepta que 1 mol de un gas ideal ocupa 22.41 L a TPE, se escribe

$$V = 7.40 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17.03 \text{ g } NH_3} \times \frac{22.41 \text{ L}}{1 \text{ mol } NH_3}$$

$$= 9.74 \text{ L}$$

Comentario Puesto que 7.40 g es menor que la masa molar de NH_3 (17.03 g), es de esperar que el volumen sea menor que 22.41 L a TPE. Por tanto, la respuesta es razonable. Es posible resolver el problema de manera diferente si primero se convierte 7.40 g de NH_3 a número de moles de NH_3 y entonces se aplica la ecuación del gas ideal. Pruebe.

Problemas similares: 5.41, 5.42.

Ejercicio ¿Cuál es el volumen (en litros) que ocupan 49.8 g de HCl a TPE?

La ecuación del gas ideal es útil para resolver problemas que no implican cambios en P, V, T y n de una muestra de gas. Sin embargo, a veces es necesario trabajar con cambios de presión, volumen y temperatura, o incluso, de cantidad del gas. Cuando cambian las condiciones, se debe emplear una forma modificada de la ecuación del gas ideal que toma en cuenta las condiciones iniciales y finales. Esta ecuación se obtiene del modo siguiente, partiendo de la ecuación (5.7),

Los subíndices 1 y 2 denotan los estados inicial y final del gas.

$$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \quad \text{(antes del cambio)}$$

y

$$R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \quad \text{(después del cambio)}$$

de manera que

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Si $n_1 = n_2$, como normalmente ocurre, porque la cantidad de gas por lo general no cambia, la ecuación en tal caso se reduce a

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \tag{5.8}$$

Las aplicaciones de la ecuación (5.8) son el tema de los dos ejemplos siguientes.

Ejemplo 5.7 Una pequeña burbuja se eleva desde el fondo de un lago, donde la temperatura y presión son 8°C y 6.4 atm, hasta la superficie del agua, donde la temperatura es 25°C y la presión de 1.0 atm. Calcule el volumen final de la burbuja (en mL) si su volumen inicial era de 2.1 mL.

Razonamiento y solución Observe que este problema implica un cambio de temperatura, presión y volumen, pero no del número de moles del gas. De ese modo, se puede utilizar la ecuación (5.8) para calcular el volumen final. Se empieza por escribir

Condiciones iniciales	Condiciones finales
$P_1 = 6.4$ atm	$P_2 = 1.0$ atm
$V_1 = 2.1$ mL	$V_2 = ?$
$T_1 = (8 + 273)$ K $= 281$ K	$T_2 = (25 + 273)$ K $= 298$ K

Es posible utilizar cualquiera de las unidades apropiadas para volumen (o presión) en tanto que se utilicen las mismas unidades en ambos lados de la ecuación.

La cantidad de gas en la burbuja permanece constante, por lo que $n_1 = n_2$. Para calcular el volumen final, V_2, se arregla la ecuación (5.8) como sigue:

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 2.1 \text{ mL} \times \frac{6.4 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \times \frac{298 \text{ K}}{281 \text{ K}}$$

$$= 14 \text{ mL}$$

Así, el volumen de la burbuja aumenta de 2.1 mL a 14 mL por la disminución de la presión del agua y el aumento en la temperatura.

Problemas similares: 5.33, 5.36.

Ejercicio Un gas que inicialmente tiene un volumen de 4.0 L a 1.2 atm y 66°C experimenta un cambio de manera que su volumen y temperatura final se convierten en 1.7 L y 42°C. ¿Cuál es su presión final? Suponga que el número de moles no ha cambiado.

Ejemplo 5.8 El argón es un gas inerte que se emplea en los focos para retrasar la vaporización del filamento. Un cierto foco que contiene argón a 1.20 atm y 18°C se calienta a 85°C a volumen constante. Calcule su presión final (en atm).



Los focos eléctricos normalmente están llenos con argón.

Razonamiento y solución El volumen y la cantidad de gas no han cambiado, pero sí la temperatura y la presión. Por consiguiente, la ecuación (5.8) se puede reducir a

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

A continuación se escribe

Condiciones iniciales	Condiciones finales
$P_1 = 1.20$ atm	$P_2 = ?$
$T_1 = (18 + 273)$ K $= 291$ K	$T_2 = (85 + 273)$ K $= 358$ K

La presión final está dada por

Una consecuencia práctica de esta relación es que la presión de las llantas de los automóviles deberá verificarse sólo cuando las llantas estén a la temperatura normal. Después de un largo viaje (especialmente en el verano), las llantas se calientan y la presión interior aumenta.

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1.20 \text{ atm} \times \frac{358 \text{ K}}{291 \text{ K}}$$

$$= 1.48 \text{ atm}$$

Comentario A volumen constante la presión de una cantidad dada de un gas, es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Por tanto, en este caso, es razonable el aumento en la presión.

Problema similar: 5.34.

Ejercicio Una muestra de oxígeno gaseoso sometida a una presión inicial de 0.97 atm se enfría de 21 a −68°C a volumen constante. ¿Cuál es su presión final (en atm)?

Cálculos de densidad

Si se reacomoda la ecuación del gas ideal, se puede calcular la densidad de un gas:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

El número de moles del gas, n, está dado por

$$n = \frac{m}{\mathcal{M}}$$

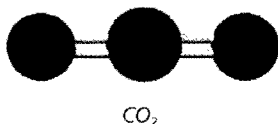
donde m es la masa del gas en gramos y $\mathcal{M}$ es su masa molar. Por tanto

$$\frac{m}{\mathcal{M}V} = \frac{P}{RT}$$

Dado que la densidad, d, es la masa por unidad de volumen, se puede escribir

$$d = \frac{m}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \qquad (5.9)$$

A diferencia de las moléculas de la materia condensada (es decir, líquidos y sólidos), las moléculas gaseosas están separadas por distancias que son amplias en comparación con su tamaño. Como consecuencia, la densidad de los gases es muy baja en condiciones atmosféricas. Por esta razón, la densidad de los gases se expresa comúnmente en gramos por litro (g/L) en lugar de gramos por mililitro (g/mL), como lo muestra el siguiente ejemplo.



CO_2

Ejemplo 5.9 Calcule la densidad del dióxido de carbono (CO_2) en gramos por litro (g/L) a 752 mmHg y 55°C.

Razonamiento y solución Se utiliza la ecuación (5.9) para calcular la densidad del dióxido de carbono. Como las unidades de la presión en R, la constante de los gases están en atm, es necesario convertir 752 mmHg en atmósferas, como sigue:

$$P = 752 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

$$P = \left(\frac{752}{760}\right) \text{atm}$$

Al utilizar la ecuación (5.9) y $T = 273 + 55 = 328$ K, se tiene

$$\begin{aligned} d &= \frac{P\mathcal{M}}{RT} \\ &= \frac{(752/760) \text{ atm}(44.01 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})} \\ &= 1.62 \text{ g/L} \end{aligned}$$

Comentario La densidad del gas expresada en gramos por mililitro sería 1.62×10^{-3} g/mL, el cual es un valor muy pequeño.

Problema similar: 5.46.

Ejercicio ¿Cuál es la densidad (en g/L) del hexafluoruro de uranio (UF_6) a 779 mmHg y 62°C?

La masa molar de una sustancia gaseosa

De lo que se ha dicho hasta aquí, quizá se tenga la impresión de que la masa molar de una sustancia se encuentra examinando su fórmula y al sumar las masas molares de los átomos que la componen. Sin embargo, este procedimiento sólo funciona si se conoce la fórmula real de la sustancia. En la práctica, los químicos con frecuencia trabajan con sustancias de composición desconocida o sólo parcialmente definida. No obstante, si la sustancia desconocida es un gas, se puede encontrar su masa molar gracias a la ecuación del gas ideal. Todo lo que se necesita es determinar el valor experimental de la densidad (o los datos de masa y volumen) del gas a una presión y temperatura conocidas. Al reordenar la ecuación (5.9) se obtiene

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \tag{5.10}$$

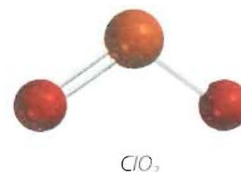


FIGURA 5.12 *Un aparato para medir la densidad de un gas. Un bulbo de volumen conocido se llena con el gas a estudiar a cierta temperatura y presión. Primero se pesa el bulbo y luego se vacía (se saca el gas) y se pesa otra vez. La diferencia en masas da la masa del gas. Conociendo el volumen del bulbo, se puede calcular la densidad del gas. En condiciones atmosféricas, 100 mL de aire pesan aproximadamente 0.12 g, que es una cantidad fácil de medir.*

En un experimento típico, un bulbo de volumen conocido se llena con la sustancia gaseosa en estudio. Se registran la temperatura y presión de la muestra de gas y se determina la masa total del bulbo más la muestra de gas (figura 5.12). Luego se vacía el bulbo y se pesa otra vez. La diferencia en masa es la masa del gas. La densidad del gas es igual a su masa dividida entre el volumen del bulbo. Una vez conocida la densidad del gas, se puede calcular la masa molar de la sustancia utilizando la ecuación (5.10). Por supuesto, un espectrómetro de masas sería el instrumento ideal para determinar la masa molar, pero no todos los químicos cuentan con este equipo.

En el ejemplo 5.10 se señala el método de la densidad para determinar la masa molar.

Ejemplo 5.10 Un químico ha sintetizado un compuesto gaseoso amarillo verdoso de cloro y oxígeno, y encuentra que su densidad es 7.71 g/L a 36°C y 2.88 atm. Calcule la masa molar del compuesto y determine su fórmula molecular.



ClO_2

Razonamiento y solución Dado que se tiene la densidad del gas, así como la temperatura y la presión, se utiliza la ecuación (5.10) para calcular su masa molar, como sigue:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{(7.71\ g/L)(0.0821\ L \cdot atm/K \cdot mol)(36+273)\ K}{2.88\ atm}$$

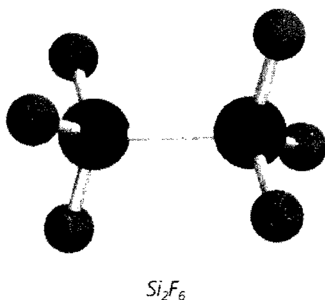
$$= 67.9\ g/mol$$

Es posible determinar la fórmula molecular del compuesto mediante prueba y error, utilizando sólo los datos conocidos de las masas molares de cloro (35.45 g) y oxígeno (16.00 g). Se sabe que un compuesto que contenga un átomo de Cl y un átomo de O tendría una masa molar de 51.45 g, que es muy baja, mientras que la masa molar de un compuesto formado por dos átomos de Cl y un átomo de O sería 86.90 g, que es demasiado elevada. Por consiguiente, el compuesto debe contener un átomo de Cl y dos de oxígeno, es decir, tendría la fórmula ClO_2, cuya masa molar es 67.45 g.

Problemas similares: 5.47, 5.48.

Ejercicio La densidad de un compuesto orgánico gaseoso es 3.38 g/L a 40°C y 1.97 atm. ¿Cuál es su masa molar?

Puesto que la ecuación (5.10) se deriva de la ecuación del gas ideal, se puede calcular la masa molar de una sustancia gaseosa al usar la ecuación del gas ideal, como se observa a continuación.



Si_2F_6

Ejemplo 5.11 El análisis químico de un compuesto gaseoso mostró que contiene 33.0% de silicio y 67.0% de flúor en masa. A 35°C, 0.210 L del compuesto ejercen una presión de 1.70 atm. Si la masa de 0.210 L del gas fue 2.38 g, calcule la fórmula molecular del compuesto.

Razonamiento y solución Es necesario calcular la fórmula empírica del compuesto y comparar la masa molar de éste con la masa molar del compuesto, determinada experimentalmente, para obtener la fórmula molecular. Como se hizo con anterioridad, se supone que hay 100 g del compuesto, por lo que los porcentajes en masa se convierten directamente en gramos. Se escribe

$$n_{Si} = 33.0\ \cancel{g\ Si} \times \frac{1\ mol\ Si}{28.09\ \cancel{g\ Si}} = 1.17\ mol\ Si$$

$$n_F = 67.0\ \cancel{g\ F} \times \frac{1\ mol\ F}{19.00\ \cancel{g\ F}} = 3.53\ mol\ F$$

Por tanto, la fórmula es $Si_{1.17}F_{3.53}$. Al dividir los subíndices entre 1.17, se obtiene SiF_3 como fórmula empírica. A continuación se calcula el número de moles contenidos en 2.38 g del compuesto. De la ecuación del gas ideal

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{(1.70\ atm)(0.210\ L)}{(0.0821\ L \cdot atm/K \cdot mol)(308\ K)} = 0.0141\ mol$$

Debido a que hay 2.38 g del compuesto en 0.0141 moles, el número de gramos en 1 mol, o la masa molar, se obtiene

$$\mathcal{M} = \frac{2.38\ \text{g}}{0.0141\ \text{mol}} = 169\ \text{g/mol}$$

La masa molar empírica del SiF_3 (fórmula empírica) es 85.09 g. Por consiguiente, la fórmula molecular del compuesto debe ser Si_2F_6, puesto que $2 \times 85.09 = 170.2$ g, que es un valor muy cercano a 169 g.

Problemas similares: 5.47, 5.48.

Ejercicio Un compuesto gaseoso está formado por 78.14% de boro y 21.86% de hidrógeno. A 27°C, 74.3 mL del gas ejercen una presión de 1.12 atm. Si la masa del gas fue 0.0934 g, ¿cuál es su fórmula molecular?

5.5 La estequiometría de los gases

En el capítulo 3 se utilizaron relaciones entre cantidades (en moles) y masas (en gramos) de reactivos y productos para resolver problemas de estequiometría. Cuando los reactivos y/o los productos son gases, también pueden emplearse las relaciones entre cantidades (moles, n) y volumen (V) para resolver problemas de este tipo (figura 5.13). Los siguientes ejemplos muestran cómo se utilizan las leyes de los gases en estos cálculos.

Ejemplo 5.12 Calcule el volumen de O_2 (en litros) a TPE requerido para la combustión completa de 2.64 L de acetileno (C_2H_2) a TPE:



Razonamiento y solución Dado que tanto el C_2H_2 como el O_2 son gases medidos a la misma temperatura y presión, de acuerdo con la ley de Avogadro sus volúmenes de reacción están relacionados con sus coeficientes en la ecuación balanceada, es decir, 2 L de C_2H_2 reaccionan con 5 L de O_2. Conociendo esta relación, se puede calcular el volumen (en litros) de O_2 que reaccionará con 2.64 L de C_2H_2.

$$\text{volumen de } O_2 = 2.64\ \cancel{\text{L } C_2H_2} \times \frac{5\ \text{L } O_2}{2\ \cancel{\text{L } C_2H_2}}$$
$$= 6.60\ \text{L } O_2$$

Problema similar: 5.95.

Ejercicio Suponiendo que no hay cambios en la temperatura y presión, calcule el volumen de O_2 (en litros) necesario para la combustión completa de 14.9 L de butano (C_4H_{10}):



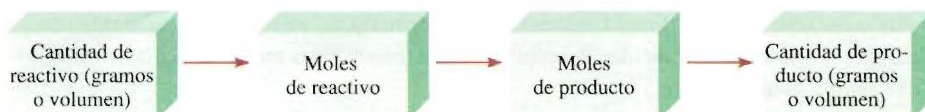
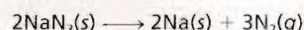


FIGURA 5.13 *Cálculos estequiométricos implicados en los gases.*



Una bolsa de aire protege al conductor en un choque automovilístico.

Ejemplo 5.13 La azida de sodio (NaN_3) se usa en bolsas de aire en algunos automóviles. El impacto de una colisión desencadena la descomposición de la NaN_3 de la siguiente manera:



$$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

El nitrógeno gaseoso producido infla rápidamente la bolsa que se encuentra entre el conductor y el parabrisas. Calcule el volumen de N_2 generado a 80°C y 823 mmHg por la descomposición de 60.0 g de NaN_3.

Razonamiento y solución Para resolver este problema son necesarias dos etapas. Primero, se calcula el número de moles de N_2 formados por la descomposición de 60.0 g de la NaN_3. A continuación se calcula el volumen de N_2 gaseoso a la temperatura y presión dadas.

$$\text{moles de } N_2 = 60.0 \text{ g } NaN_3 \times \frac{1 \text{ mol } NaN_3}{65.02 \text{ g } NaN_3} \times \frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3}$$
$$= 1.38 \text{ mol } N_2$$

El volumen de 1.38 moles de N_2 se obtiene utilizando la ecuación del gas ideal:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.38 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(80 + 273) \text{ K}}{(823/760) \text{ atm}}$$
$$= 36.9 \text{ L}$$

Problema similar: 5.54.

Ejercicio La ecuación para la degradación metabólica de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es la misma que la ecuación para la combustión de glucosa en aire:



$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Calcule el volumen de CO_2 producido a 37°C y 1.00 atm cuando se consumen 5.60 g de glucosa en la reacción.



Es necesario purificar constantemente el aire de los submarinos sumergidos y de las naves espaciales.

Ejemplo 5.14 El hidróxido de litio en disolución acuosa se emplea para purificar el aire de las naves espaciales y de los submarinos ya que absorbe dióxido de carbono de acuerdo con la ecuación



$$2LiOH(ac) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(ac) + H_2O(l)$$

La presión de dióxido de carbono en una cabina que tiene un volumen de 2.4×10^5 L es 7.9×10^{-3} atm a 312 K. Se introduce en la cabina una disolución de hidróxido de litio (LiOH) de volumen despreciable. Al final, la presión de CO_2 se reduce a 1.2×10^{-4} atm. ¿Cuántos gramos de carbonato de litio se forman por este proceso?

Razonamiento y solución Primero se calcula el número de moles de CO_2 consumido en la reacción. La caída de presión, que es 7.9×10^{-3} atm $- 1.2 \times 10^{-4}$ atm $= 7.8 \times 10^{-3}$ atm, corresponde al consumo de CO_2. Utilizando la ecuación del gas ideal, se escribe

$$n = \frac{PV}{RT}$$
$$= \frac{(7.8 \times 10^{-3} \text{ atm})(2.4 \times 10^5 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(312 \text{ K})} = 73 \text{ mol}$$

De la ecuación se observa que 1 mol de $CO_2 \simeq$ 1 mol de Li_2CO_3, de modo que la cantidad de Li_2CO_3 formada es también de 73 moles. Entonces, con la masa molar de Li_2CO_3 (73.89 g) se calcula su masa:

$$\text{masa de Li}_2\text{CO}_3\text{ formado} = 73 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3 \times \frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3}$$

$$= 5.4 \times 10^3 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

Problema similar: 5.93.

Ejercicio Una muestra de 2.14 L de cloruro de hidrógeno gaseoso a 2.61 atm y 28°C se disuelve completamente en 668 mL de agua para formar una disolución de ácido clorhídrico. Calcule la molaridad de la disolución del ácido.

5.6 Ley de Dalton de las presiones parciales

Hasta ahora, nos hemos concentrado en el comportamiento de sustancias gaseosas puras, pero en los experimentos a menudo se utilizan mezclas de gases. Por ejemplo, para el estudio de la contaminación del aire, puede interesar la relación de presión, volumen y temperatura de una muestra de aire, que contiene varios gases. En éste y todos los casos que implican mezclas de gases, la presión total del gas se relaciona con las ***presiones parciales***, es decir, *las presiones de los componentes gaseosos individuales de la mezcla*. En 1801, Dalton formuló una ley, que actualmente se conoce *como* ***ley de Dalton de las presiones parciales***, la cual establece que *la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo*. En la figura 5.14 se ilustra la ley de Dalton.

Como se mencionó antes, la presión del gas es el resultado del impacto de las moléculas del gas contra las paredes del recipiente.

Considere el caso en el que dos gases A y B, están en un recipiente de volumen V. La presión ejercida por el gas A, de acuerdo con la ecuación del gas ideal, es

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

donde n_A es el número de moles de A presente. Del mismo modo, la presión ejercida por el gas B es

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

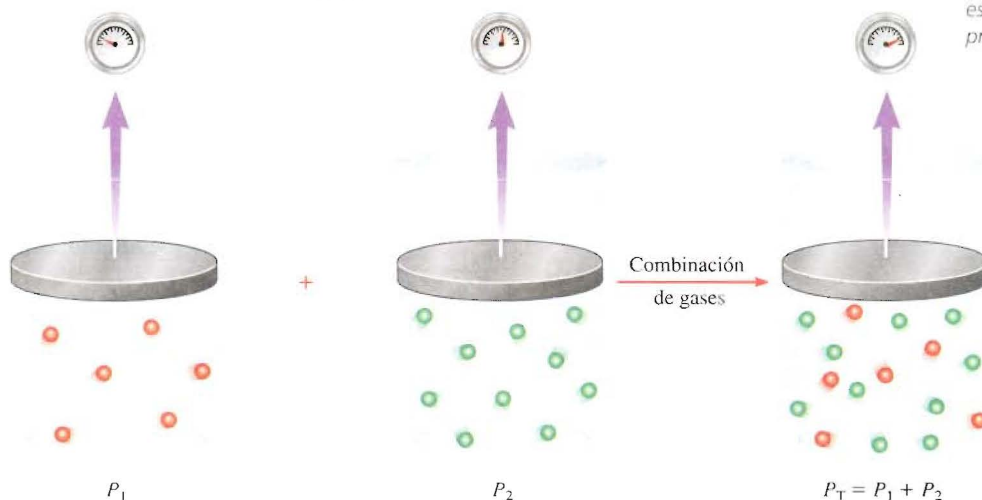


FIGURA 5.14 *Representación esquemática de la ley de Dalton de las presiones parciales.*

En una mezcla de gases A y B, la presión total P_T es el resultado de las colisiones de ambos tipos de moléculas A y B, con las paredes del recipiente. Por tanto, de acuerdo con la ley de Dalton,

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B \\ &= \frac{n_A RT}{V} = \frac{n_B RT}{V} \\ &= \frac{RT}{V}(n_A + n_B) \\ &= \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

donde n, el número total de moles de los gases presentes, está dado por $n = n_A + n_B$ y P_A y P_B son las presiones parciales de los gases A y B, respectivamente. Así, para una mezcla de gases, la P_T depende sólo del número total de moles de gas presente, no de la naturaleza de las moléculas del gas.

En general, la presión total de una mezcla de gases está dada por

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots$$

donde $P_1, P_2, P_3, \ldots$ son las presiones parciales de los componentes 1, 2, 3,... Para darse cuenta cómo está relacionada cada presión parcial con la presión total, considere de nuevo el caso de la mezcla de dos gases A y B. Dividiendo P_A entre P_T, se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{P_A}{P_T} &= \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B)RT/V} \\ &= \frac{n_A}{n_A + n_B} \\ &= X_A \end{aligned}$$

donde X_A se denomina la fracción molar del gas A. La ***fracción molar*** es *una cantidad adimensional que expresa la relación del número de moles de un componente con el número de moles de todos los componentes presentes.* Su valor siempre es menor que 1, excepto cuando A es el único componente presente, en cuyo caso, $n_B = 0$ y $X_A = n_A/n_A = 1$. La presión parcial de A se puede expresar como

$$P_A = X_A P_T$$

Del mismo modo,

$$P_B = X_B P_T$$

Observe que la suma de las fracciones molares de una mezcla de gases debe ser igual a la unidad. Si sólo dos componentes están presentes, entonces

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Si un sistema contiene más de dos gases, la presión parcial del componente i se relaciona con la presión total por

$$P_i = X_i P_T \qquad (5.11)$$

donde X_i es la fracción molar de la sustancia i.

¿Cómo se determinan las presiones parciales? Un manómetro únicamente mide la presión total de una mezcla gaseosa. Para obtener las presiones parciales, es necesario conocer las fracciones molares de los componentes, lo cual podría implicar elaborados análisis químicos. El método más directo para medir las presiones parciales es usar un espectrómetro de masas. Las intensidades relativas de las señales de un espectro de masas son directamente proporcionales a las cantidades y, por tanto, a las fracciones molares de los gases presentes.

Con los valores de las fracciones molares y de la presión total, es posible calcular las presiones parciales de los componentes individuales, como se muestra en el ejemplo 5.15. En La química en acción de la página 180 se muestra una aplicación directa de la ley de Dalton de las presiones parciales, en el buceo.

Ejemplo 5.15 Una mezcla de gases contiene 4.46 moles de neón (Ne), 0.74 moles de argón (Ar) y 2.15 moles de xenón (Xe). Calcule las presiones parciales de los gases si la presión total es 2.00 atm a cierta temperatura.

Razonamiento y solución Para calcular las presiones parciales se aplica la ley de Dalton. Primero se determina la fracción molar del Ne, como sigue

$$X_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{4.46 \text{ mol}}{4.46 \text{ mol} + 0.74 \text{ mol} + 2.15 \text{ mol}}$$
$$= 0.607$$

De la ecuación (5.11)

$$P_{Ne} = X_{Ne}P_T$$
$$= 0.607 \times 2.00 \text{ atm}$$
$$= 1.21 \text{ atm}$$

Del mismo modo,

$$P_{Ar} = 0.10 \times 2.00 \text{ atm}$$
$$= 0.20 \text{ atm}$$

y

$$P_{Xe} = 0.293 \times 2.00 \text{ atm}$$
$$= 0.586 \text{ atm}$$

Comentario para verificar la respuesta, asegúrese de que la suma de las presiones parciales sea igual a la presión total dada, es decir (1.21 + 0.20 + 0.586) atm = 2.0 atm.

Problema similar: 5.57.

Ejercicio Una muestra de gas natural contiene 8.24 moles de metano (CH_4), 0.421 moles de etano (C_2H_6) y 0.116 moles de propano (C_3H_8). Si la presión total de los gases es 1.37 atm, ¿cuáles son las presiones parciales de los gases?

La ley de Dalton de las presiones parciales es útil para calcular volúmenes de gases recolectados en agua. Por ejemplo, cuando se calienta el clorato de potasio ($KClO_3$), se descompone en KCl y O_2:



$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

El oxígeno gaseoso formado se puede recolectar en agua, como se muestra en la figura 5.15. Al principio, la botella invertida está completamente llena de agua. Cuando se forma oxígeno gaseoso, las burbujas del gas suben a la superficie y desplazan el agua de la botella. Este método de recolección de un gas se basa en la suposición de que el gas no reacciona con agua y que no se disuelve apreciablemente en ella. Estas suposiciones son

FIGURA 5.15 *Un aparato para recolectar un gas sobre agua. El oxígeno formado al calentar clorato de potasio ($KClO_3$) en presencia de una pequeña cantidad de dióxido de manganeso (MnO_2), para acelerar la reacción, se burbujea en el agua y se recolecta en una botella, como se muestra. El agua originalmente presente en la botella es desplazada hacia la tina por el oxígeno gaseoso.*

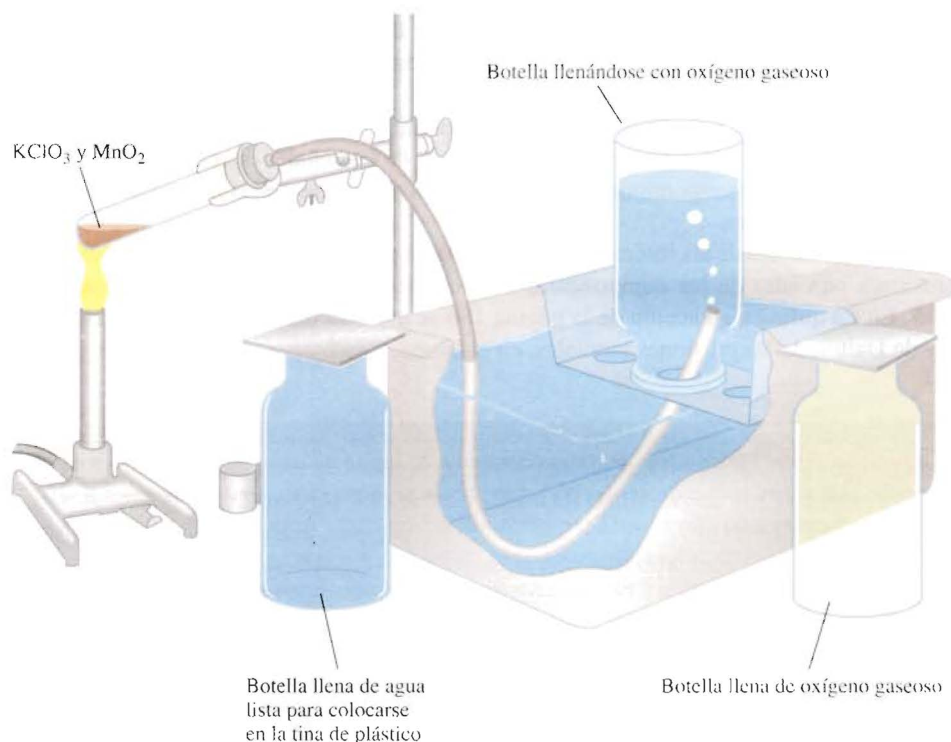


Tabla 5.3 Presión de vapor de agua a varias temperaturas

Temperatura (°C)	Presión de vapor de agua (mmHg)
0	4.58
5	6.54
10	9.21
15	12.79
20	17.54
25	23.76
30	31.82
35	42.18
40	55.32
45	71.88
50	92 51
55	118.04
60	149.38
65	187.54
70	233.7
75	289.1
80	355.1
85	433.6
90	525.76
95	633.90
100	760.00

válidas para el oxígeno gaseoso, pero no para gases como NH_3, el cual se disuelve fácilmente en agua. Sin embargo, el oxígeno recolectado de esa manera no está puro porque también se encuentra presente en la botella vapor de agua. La presión total del gas es igual a la suma de las presiones ejercidas por el oxígeno gaseoso y el vapor de agua:

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Como consecuencia, en el cálculo de la cantidad de O_2 formado se debe tomar en cuenta la presión causada por el vapor de agua. En la tabla 5.3 se muestra la presión del vapor de agua a distintas temperaturas. Tales datos se representan gráficamente en la figura 5.16.

En el ejemplo 5.16 se aprecia cómo utilizar la ley de Dalton para calcular la cantidad de un gas recolectado en agua.

Ejemplo 5.16 El oxígeno gaseoso formado por la descomposición de clorato de potasio se recolecta en la forma que se muestra en la figura 5.15. El volumen de oxígeno recolectado a 24°C y una presión atmosférica de 762 mmHg es 128 mL. Calcule la masa (en gramos) del oxígeno gaseoso obtenido. La presión del vapor de agua a 24°C es 22.4 mmHg.

Razonamiento y solución A partir de la presión total y la del vapor de agua es factible calcular la presión parcial de O_2.

$$P_{O_2} = P_T - P_{H_2O}$$
$$= 762 \text{ mmHg} - 22.4 \text{ mmHg}$$

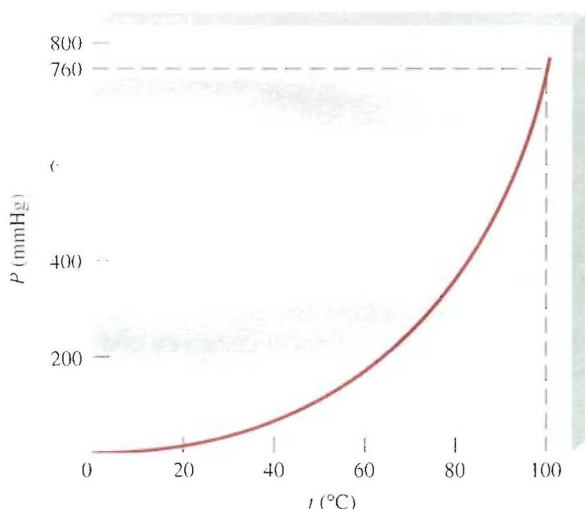


FIGURA 5.16 *La presión del vapor de agua en función de la temperatura. Observe que en el punto de ebullición del agua (100°C), la presión es de 760 mmHg, que es exactamente igual a 1 atm.*

$$P_{O_2} = 740 \text{ mmHg}$$
$$= 740 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$
$$= 0.974 \text{ atm}$$

De la ecuación del gas ideal se escribe

$$PV = nRT = \frac{m}{\mathcal{M}} RT$$

donde m y $\mathcal{M}$ son la masa de O_2 recolectado y la masa molar de O_2, respectivamente. Reordenando la ecuación se obtiene

$$m = \frac{PV\mathcal{M}}{RT} = \frac{(0.974 \text{ atm})(0.128 \text{ L})(32.00 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 + 24) \text{ K}}$$
$$= 0.164 \text{ g}$$

Problema similar: 5.62.

Ejercicio El hidrógeno gaseoso que se forma en la reacción del calcio metálico con agua se recolecta en un dispositivo como el de la figura 5.15. El volumen del gas recolectado a 30°C y a una presión de 988 mmHg es de 641 mL. ¿Cuál es la masa (en gramos) del hidrógeno gaseoso obtenido? La presión del vapor de agua a 30°C es de 31.82 mmHg.

5.7 La teoría cinética molecular de los gases

Las leyes de los gases ayudan a predecir el comportamiento de los gases, pero no explican lo que sucede a nivel molecular y que ocasiona los cambios que se observan en el mundo macroscópico. Por ejemplo, ¿por qué un gas se expande al calentarlo?

La química en acción

Buceo y las leyes de los gases

El buceo es un deporte excitante, y gracias, en parte, a las leyes de los gases, también es una actividad segura para personas entrenadas que gozan de buena salud. ["Scuba" es un acrónimo en inglés que significa aparato contenedor para respirar bajo el agua (self-contained underwater breathing apparatus)]. Dos aplicaciones de las leyes de los gases a este popular pasatiempo son el desarrollo de normas para regresar a la superficie a salvo después de una inmersión y la determinación de la mezcla adecuada de gases para prevenir un accidente potencialmente fatal durante una inmersión.

Una inmersión común puede ser a 40 o 65 ft de profundidad, aunque también son comunes las inmersiones a 90 ft. Como el agua del mar tiene una densidad ligeramente mayor que la del agua dulce —de alrededor de 1.03 g/mL, comparada con 1.00 g/mL—, la presión ejercida por una columna de 33 ft de agua de mar es equivalente a 1 atm de presión. Esta última aumenta a medida que la profundidad es mayor, de modo que a una profundidad de 66 ft la presión del agua será de 2 atm y así sucesivamente.

¿Qué pasaría si un buzo ascendiera rápidamente a la superficie desde una profundidad, por ejemplo, de 20 ft sin respirar? La disminución total de la presión en la profundidad a causa de este cambio sería (20 ft/33 ft) $\times$ 1 atm = 0.6 atm. Cuando el buzo llegara a la superficie, el volumen de aire atrapado en los pulmones aumentaría por un factor de (1 + 0.6) atm/1 atm, o 1.6 veces. Esta expansión de aire repentina puede romper fatalmente las membranas de los pulmones. Otra posibilidad riesgosa es que se desarrollaría una *embolia por aire*. Cuando el aire se expande en los pulmones es expulsado hacia unos delgados vasos sanguíneos denominados capilares. Las burbujas de aire en estos vasos puede impedir el flujo sanguíneo normal al cerebro. Como consecuencia, el buzo podría perder la conciencia antes de llegar a la superficie. La única terapia para la embolia por aire es la recompresión. Para llevar a cabo este procedimiento, que además es doloroso, la víctima se coloca en una cámara llena de aire comprimido. Aquí, las burbujas en la sangre se vuelven a comprimir lentamente durante varias horas hasta que tengan un tamaño inofensivo, lo cual también puede tardar hasta un día. Para evitar estas complicaciones, los buzos saben que deben ascender lentamente, haciendo pausas en ciertos puntos a fin de dar a su cuerpo el tiempo para adaptarse a la disminución de la presión.

El segundo ejemplo es una aplicación directa de la ley de Dalton. El oxígeno gaseoso es esencial para sobrevivir; de manera que es difícil creer que un exceso de oxígeno podría ser nocivo. No obstante, está bien demostrada la toxicidad del exceso de oxígeno. Por ejemplo, los bebés recién nacidos colocados en cámaras de oxígeno a menudo desarrollan un daño permanente en el tejido de la retina, que puede ocasionar ceguera parcial o total.

Nuestros cuerpos funcionan mejor cuando el oxígeno gaseoso tiene una presión parcial de unas 0.20 atm, semejante a la que tiene en el aire que respiramos. La presión parcial de oxígeno está dada por

$$P_{O_2} = X_{O_2}P_T = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}}P_T$$

En el siglo XIX, varios físicos, entre los que destacan Ludwig Boltzmann[8] y James Clerk Maxwell,[9] encontraron que las propiedades físicas de los gases se explican en términos del movimiento de moléculas individuales, el cual es una forma de *energía*, que aquí se define como la capacidad para realizar un trabajo o producir un cambio. En mecánica, el *trabajo* se define como el producto de la fuerza por la distancia. Como la energía se mide como trabajo, se escribe

$$\begin{aligned} \text{energía} &= \text{trabajo realizado} \\ &= \text{fuerza} \times \text{distancia} \end{aligned}$$

[8] Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906). Físico austriaco. Aunque Boltzmann fue uno de los físicos teóricos más grandes de todos los tiempos, su trabajo no fue reconocido por los científicos de su época. Con una salud precaria y una gran depresión, se suicidó en 1906.

[9] James Clerk Maxwell (1831-1879). Físico escocés. Maxwell fue uno de los físicos teóricos más grandes del siglo XIX; su trabajo abarcó muchas áreas de la física, incluyendo la teoría cinética de los gases, la termodinámica, la electricidad y el magnetismo.

donde P_T es la presión total. Sin embargo, como el volumen es directamente proporcional al número de moles de gas presente (a temperatura y presión constantes), se puede escribir ahora

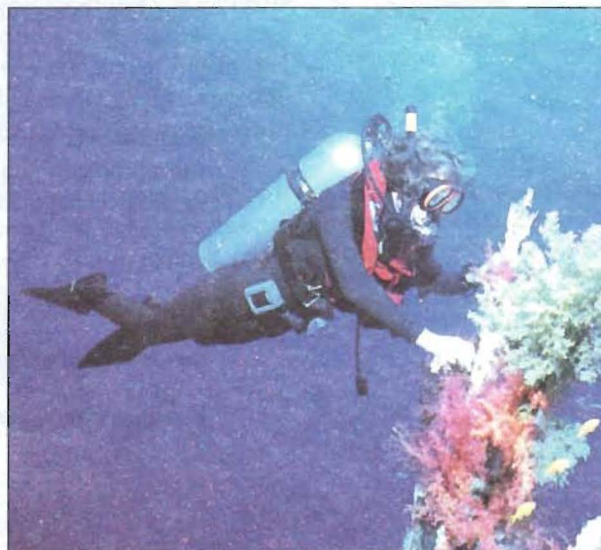
$$P_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} P_T$$

Por tanto, la composición del aire es de 20% de oxígeno gaseoso y 80% de nitrógeno gaseoso en volumen. Cuando un buzo se sumerge, la presión del agua sobre él es mayor que la presión atmosférica. La presión del aire dentro de las cavidades corporales (por ejemplo pulmones, senos) debe ser igual a la presión del agua, de lo contrario se colapsarían. Una válvula especial ajusta automáticamente la presión del aire almacenado en el tanque, con lo que se asegura que en todo momento la presión del aire es igual a la del agua. Por ejemplo, a una profundidad en la que la presión total es 2.0 atm, el oxígeno contenido en el aire podría reducirse a un 10% en volumen para mantener la misma presión parcial de 0.20 atm; es decir,

$$P_{O_2} = 0.20 \text{ atm} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 2.0 \text{ atm}$$

$$\frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} = \frac{0.20 \text{ atm}}{2.0 \text{ atm}} = 0.10 \text{ o } 10\%$$

Aunque el nitrógeno gaseoso puede parecer la elección obvia para mezclar con el oxígeno gaseoso, existe un serio problema con ello. Cuando la presión parcial de nitrógeno gaseoso excede 1 atm, una buena parte del gas se disuelve en la sangre y ocasiona una condición conocida como *narcosis por nitrógeno*. Los efectos en el buzo se parecen a los de la intoxicación alcohólica. Se ha visto que los buzos que sufren de narcosis por nitrógeno hacen cosas extrañas como bailar en el fondo del mar y perseguir tiburones. Por esta razón, a menudo se utiliza helio para diluir el oxígeno gaseoso. Como el helio es un gas inerte, es mucho menos soluble en la sangre que el nitrógeno y no produce efectos narcóticos.



Un buzo.

El ***joule (J)***[10] es *la unidad SI de energía*

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$
$$= 1 \text{ N m}$$

De modo alternativo, es posible expresar la energía en kilojoules (kJ):

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

Como se verá en el capítulo 6, existen numerosos tipos de energía. La ***energía cinética*** (***EC***) es un tipo de energía que se manifiesta por un objeto en movimiento, o *energía de movimiento*.

[10] James Prescott Joule (1818-1889). Físico inglés. Cuando era joven, fue dirigido por John Dalton. Se hizo famoso por la determinación del equivalente mecánico del calor, la conversión entre energía mecánica y energía térmica.

Los descubrimientos de Maxwell, Boltzmann y otros, produjeron *numerosas generalizaciones acerca del comportamiento de los gases* que desde entonces se conocen como la ***teoría cinética molecular de los gases***, o simplemente la *teoría cinética de los gases*. Dicha teoría se centra en las siguientes suposiciones:

1. Un gas está compuesto de moléculas que están separadas por distancias mucho mayores que sus propias dimensiones. Las moléculas pueden considerarse como "puntos", es decir, poseen masa pero tienen un volumen despreciable.
2. Las moléculas de los gases están en continuo movimiento en dirección aleatoria y con frecuencia chocan unas contra otras. Las colisiones entre las moléculas son perfectamente elásticas, o sea, la energía se transfiere de una molécula a otra por efecto de las colisiones. Sin embargo, la energía total de todas las moléculas en un sistema permanece inalterada.
3. Las moléculas de los gases no ejercen entre sí fuerzas de atracción o de repulsión.
4. La energía cinética promedio de las moléculas es proporcional a la temperatura del gas en kelvins. Dos gases a la misma temperatura tendrán la misma energía cinética promedio, la energía cinética promedio de una molécula está dada por:

$$\overline{\mathrm{KE}} = \tfrac{1}{2} m \overline{u^2}$$

donde m es la masa de la molécula y u es su velocidad. La barra horizontal denota un valor promedio. La cantidad $\overline{u^2}$ se denomina velocidad cuadrática media; es el promedio del cuadrado de las velocidades de todas las moléculas:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \cdots + u_N^2}{N}$$

donde N es el número de moléculas

La suposición 4 permite escribir

$$\overline{\mathrm{KE}} \propto T$$
$$\tfrac{1}{2} m\overline{u^2} \propto T$$
$$\tfrac{1}{2} m\overline{u^2} = CT \qquad (5.12)$$

donde C es la constante de proporcionalidad y T es la temperatura absoluta.

De acuerdo con la teoría cinética molecular, la presión de un gas es el resultado de las colisiones entre las moléculas y las paredes del recipiente que lo contiene. Depende de la frecuencia de las colisiones por unidad de área y de la "fuerza" con la que las moléculas golpeen las paredes. La teoría también proporciona una interpretación molecular de la temperatura. Según la ecuación (5.12), la temperatura absoluta de un gas es una medida de la energía cinética promedio de las moléculas. En otras palabras, la temperatura absoluta es un índice del movimiento aleatorio de las moléculas: a mayor temperatura, mayor energía de las moléculas. Como el movimiento molecular aleatorio se relaciona con la temperatura de un gas, algunas veces se hace referencia a él como movimiento térmico.

Aplicación de las leyes de los gases

Aunque la teoría cinética de los gases se basa en un modelo bastante simple, los detalles matemáticos implicados son muy complejos. Sin embargo, sobre una base cualitativa es posible utilizar la teoría para explicar las propiedades generales de las sustancias en el

estado gaseoso. Los siguientes ejemplos ilustran las circunstancias en las que es útil esta teoría.

- **Compresibilidad de los gases.** Como las moléculas en la fase gaseosa se encuentran separadas por grandes distancias (suposición 1), los gases se pueden comprimir fácilmente para ocupar un menor volumen.
- **Ley de Boyle.** La presión ejercida por un gas es consecuencia del impacto de sus moléculas sobre las paredes del recipiente que lo contiene. La velocidad de colisión, o el número de colisiones moleculares con las paredes, por segundo, es proporcional a la densidad numérica (es decir, el número de moléculas por unidad de volumen) del gas. Al disminuir el volumen de una cierta cantidad de gas aumenta su densidad numérica, y por tanto, su velocidad de colisión. Por esta causa, la presión de un gas es inversamente proporcional al volumen que ocupa; cuando el volumen disminuye, la presión aumenta y viceversa.
- **Ley de Charles.** Puesto que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas es proporcional a la temperatura absoluta de la muestra (suposición 4), al elevar la temperatura aumenta la energía cinética promedio. Por consiguiente, las moléculas chocarán más a menudo contra las paredes del recipiente y con mayor fuerza si el gas se calienta, aumentando entonces la presión. El volumen del gas se expandirá hasta que la presión del gas esté equilibrada por la presión externa constante (véase figura 5.8).
- **Ley de Avogadro.** Se ha demostrado que la presión de un gas es directamente proporcional a la densidad y a la temperatura del gas. Como la masa del gas es directamente proporcional al número de moles *(n)* del gas, la densidad se expresa como n/V. Por consiguiente

Otra manera de expresar la ley de Avogadro es que a la misma presión y temperatura, volúmenes iguales de gases contienen el mismo número de moléculas, independientemente del tipo de gas de que se trate.

$$P \propto \frac{n}{V}T$$

Para dos gases, 1 y 2, se escribe

$$P_1 \propto \frac{n_1T_1}{V_1} = C\frac{n_1T_1}{V_1}$$

$$P_2 \propto \frac{n_2T_2}{V_2} = C\frac{n_2T_2}{V_2}$$

donde C es la constante de proporcionalidad. Por tanto, para dos gases sometidos a las mismas condiciones de presión, volumen y temperatura (es decir, cuando $P_1 = P_2$, $T_1 = T_2$ y $V_1 = V_2$), se cumple que $n_1 = n_2$, que es una expresión matemática de la ley de Avogadro.
- **Ley de Dalton de las presiones parciales.** Si las moléculas no se atraen o repelen entre sí (suposición 3), entonces la presión ejercida por un tipo de molécula no se afectará por la presencia de otro gas. Como consecuencia, la presión total estará dada por la suma de las presiones individuales de los gases.

Distribución de las velocidades moleculares

La teoría cinética de los gases permite investigar el movimiento molecular con mayor detalle. Suponga que se tienen muchas moléculas de gas, por ejemplo 1 mol, en un recipiente. Mientras la temperatura se mantenga constante, la energía cinética promedio y la velocidad cuadrática media permanecerán inalteradas con el paso del tiempo. Como es de esperarse, el movimiento de las moléculas resulta totalmente aleatorio e impredecible. En un momento dado, ¿cuántas moléculas estarán en movimiento a una velocidad particular? Para responder a esta pregunta, Maxwell analizó el comportamiento de las moléculas de los gases a distintas temperaturas.

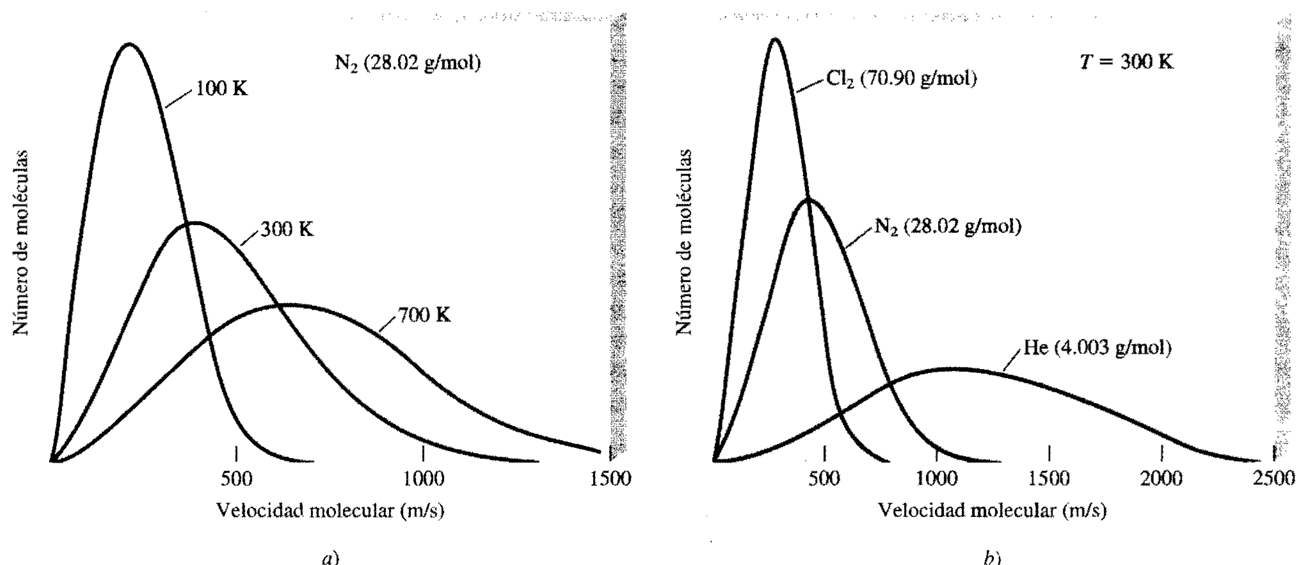


FIGURA 5.17 *a) La distribución de las velocidades para nitrógeno gaseoso a tres temperaturas diferentes. Cuanto mayor es la temperatura, más moléculas se mueven a más alta velocidad. b) La distribución de las velocidades para tres gases a 300 K. A una temperatura dada, las moléculas más ligeras se mueven más rápido, en promedio.*

En la figura 5.17*a*) se muestran algunas curvas comunes de *distribución de velocidad de Maxwell* para el nitrógeno gaseoso a tres temperaturas distintas. A una temperatura dada, la curva de distribución indica el número de moléculas que se mueven a cierta velocidad. El pico de cada curva representa la *velocidad más probable*, es decir, la velocidad del mayor número de moléculas. Observe que la velocidad más probable aumenta conforme la temperatura es mayor (el pico se desplaza hacia la derecha). Además, a medida que aumenta la temperatura, la curva empieza a hacerse más plana, lo que indica que un mayor número de moléculas se están moviendo a mayor velocidad. En la figura 5.17*b*) se muestra la distribución de la velocidad de tres gases, a la *misma* temperatura. La diferencia en las curvas puede explicarse observando que las moléculas más ligeras se mueven más rápido, en promedio, que las más pesadas.

Es posible demostrar la distribución de velocidades moleculares con un aparato como el que se ilustra en la figura 5.18. Un haz de átomos (o moléculas) sale de un horno a una temperatura conocida y pasa a través de un pequeño orificio (para colimar el haz). Dos placas circulares que están montadas en el mismo eje de transmisión se hacen girar por medio de un motor. A la primera placa se le llama "alternador" y la segunda es el detector. El objetivo del alternador es permitir que pequeñas ráfagas de átomos (o moléculas) pasen a través de éste cada vez que la rendija queda alineada con el haz. Entre cada ráfaga, las moléculas que se mueven con mayor velocidad alcanzarán el detector antes que las más lentas. Finalmente, se depositará una capa en el detector. Como las dos placas giran a la misma velocidad, las moléculas que lleguen en la siguiente ráfaga golpearán la placa del detector casi en el mismo lugar que las moléculas de la ráfaga anterior que tenían la misma velocidad. Con el tiempo, se hará visible el depósito molecular, cuya densidad indica la distribución de las velocidades moleculares a una temperatura determinada.

Raíz de la velocidad cuadrática media

¿Qué tan rápido se mueve una molécula, en promedio, a una temperatura T dada? Una forma de estimar la velocidad molecular es calculando la ***raíz de la velocidad cuadrática media (rms) (u_{rms})***, que es *una velocidad molecular promedio*. Uno de los resultados de la teoría cinética de los gases es que la energía cinética total de un mol de cualquier gas es igual a $\frac{3}{2}RT$. Anteriormente, se vio que la energía cinética promedio de una molécula es $\frac{1}{2}m\overline{u^2}$, entonces se puede escribir

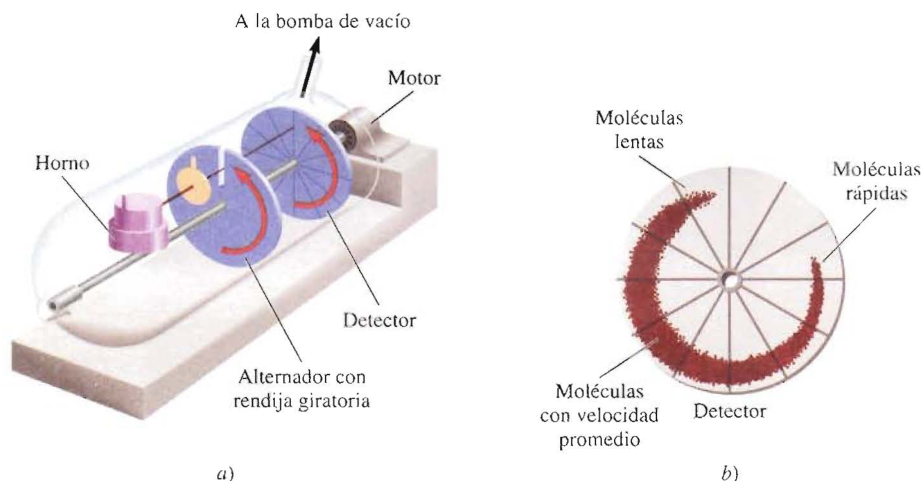


FIGURA 5.18 *a) Aparato para estudiar la distribución de velocidad molecular a una cierta temperatura. La bomba de vacío hace que las moléculas viajen desde la izquierda hacia la derecha, como se muestra. b) La extensión del depósito en el detector indica el intervalo de velocidades moleculares, y la densidad del depósito es proporcional a la fracción de moléculas que se mueven a distintas velocidades.*

$$N_A(\tfrac{1}{2}m\overline{u^2}) = \tfrac{3}{2}RT$$

donde N_A es el número de Avogadro. Como $N_A m = \mathcal{M}$, la ecuación anterior se puede reacomodar para obtener

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{\mathcal{M}}$$

Tomando la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se obtiene

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \qquad (5.13)$$

La ecuación (5.13) muestra que la raíz de la velocidad cuadrática media de un gas aumenta con la raíz cuadrada de su temperatura (en kelvins). Como $\mathcal{M}$ aparece en el denominador, la consecuencia es que mientras más pesado sea un gas, más lentamente se moverán sus moléculas. Si R se sustituye por el valor 8.314 J/K·mol (véase apéndice 2) y la masa molar se convierte en kg/mol, entonces el valor de u_{rms} se obtendrá en metros por segundo (m/s). Este procedimiento se ilustra con el ejemplo 5.17.

Ejemplo 5.17 Calcule la raíz de la velocidad cuadrática media de los átomos de helio y de las moléculas de nitrógeno en m/s a 25°C.

Razonamiento y solución Se necesita la ecuación (5.13) para calcular la raíz de la velocidad cuadrática media. Observe que, como las unidades de R son J/K·mol, la masa molar debe expresarse en kg/mol. Así, la masa molar del He es 4.003×10^{-3} kg/mol y no 4.003 g/mol.

$$\begin{aligned} u_{rms} &= \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \\ &= \sqrt{\frac{3(8.314\ \text{J/K}\cdot\text{mol})(298\ \text{K})}{4.003\times10^{-3}\ \text{kg/mol}}} \\ &= \sqrt{1.86\times10^{6}\ \text{J/kg}} \end{aligned}$$

Utilizando el factor de conversión,

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$

se obtiene

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ kg m}^2/\text{kg}\cdot\text{s}^2} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 1.36 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

El procedimiento es el mismo para el N_2, cuya masa molar es de 28.02 g/mol, o 2.802 × 10^{-2} kg/mol:

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}{2.802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}}} \\ &= \sqrt{2.65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 515 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Comentario Por su menor masa, un átomo de helio, en promedio, se mueve aproximadamente 2.6 veces más rápido que una molécula de nitrógeno a la misma temperatura (1 360 ÷ 515 = 2.64).

Problemas similares: 5.71, 5.72.

Ejercicio Calcule la raíz de la velocidad cuadrática media del cloro molecular, en m/s a 20°C.

Los cálculos del ejemplo 5.17 tienen una relación interesante con la composición de la atmósfera terrestre. La Tierra, a diferencia de Júpiter, por ejemplo, no tiene cantidades apreciables de hidrógeno o de helio en su atmósfera ¿A qué se debe? Siendo un planeta más pequeño que Júpiter, la Tierra tiene una atracción gravitacional más débil por estas moléculas, que son las más ligeras. Un cálculo bastante sencillo demuestra que para escapar del campo gravitacional de la Tierra, una molécula debe tener una velocidad de escape igual o mayor que 1.1×10^4 m/s. Como la velocidad promedio del helio es considerablemente mayor que la del nitrógeno molecular o el oxígeno molecular, más átomos de helio escaparán de la atmósfera de la Tierra hacia el espacio exterior. Como consecuencia, el helio sólo está presente en pequeñas cantidades (trazas) en nuestra atmósfera. Por otra parte, Júpiter, con una masa aproximadamente 320 veces mayor que la de la Tierra, retiene en su atmósfera tanto a los gases ligeros como a los pesados.

En La química en acción de la página 188, se describe un fenómeno fascinante en el que están implicados gases a temperaturas extremadamente bajas.

Difusión de los gases

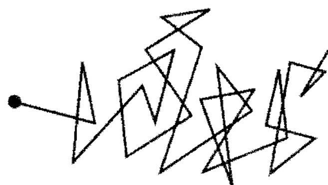


FIGURA 5.19 *Recorrido de una sola molécula de gas. Cada cambio de dirección representa una colisión con otra molécula.*

La ***difusión***, es decir, *la mezcla gradual de las moléculas de un gas con moléculas de otro gas, en virtud de sus propiedades cinéticas*, constituye una demostración directa del movimiento aleatorio. La difusión siempre procede de una región de mayor concentración a otra menos concentrada. A pesar de que las velocidades moleculares son muy grandes, el proceso de difusión toma un tiempo relativamente grande para completarse. Por ejemplo, cuando en un extremo de la mesa del laboratorio se abre una botella de una disolución concentrada de amoniaco, pasa un tiempo antes de que una persona que esté



FIGURA 5.20 *Demostración de la difusión de un gas. El NH_3 gaseoso (de una botella que contiene amoniaco acuoso) se combina con HCl gaseoso (de una botella que contiene ácido clorhídrico), para formar NH_4Cl sólido. Como el NH_3 es más ligero y, por tanto, se difunde más rápido, el NH_4Cl sólido aparece primero más cerca de la botella de HCl (del lado derecho).*

en el otro extremo de la mesa pueda olerlo. La razón es que una molécula experimenta numerosas colisiones mientras se está moviendo desde un extremo al otro de la mesa, como se muestra en la figura 5.19. Por ello, la difusión de los gases siempre sucede en forma gradual, y no en forma instantánea, como parecen sugerir las velocidades moleculares. Además, puesto que la raíz de la velocidad cuadrática media de un gas ligero es mayor que la de un gas más pesado (véase ejemplo 5.17), un gas más ligero se difundirá a través de un cierto espacio más rápido que un gas más pesado. En la figura 5.20 se ilustra la difusión gaseosa.

5.8 Desviación del comportamiento ideal

Las leyes de los gases y la teoría cinética molecular suponen que las moléculas en estado gaseoso no ejercen fuerza alguna entre ellas, ya sean de atracción o de repulsión. Otra suposición es que el volumen de las moléculas es pequeño y, por tanto despreciable, en comparación con el del recipiente que las contiene. Un gas que satisface estas dos condiciones se dice que exhibe *un comportamiento ideal*.

Aunque se puede suponer que los gases reales se comportan como un gas ideal, no se debe esperar que lo hagan en todas las condiciones. Por ejemplo, sin las fuerzas intermoleculares, los gases no se condensarían para formar líquidos. La pregunta importante es: ¿en qué condiciones los gases exhibirán un comportamiento no ideal?

En la figura 5.21 se muestra la relación gráfica de PV/RT contra P para tres gases reales y un gas ideal a una temperatura dada. Este gráfico aporta una prueba del comportamiento de un gas ideal. De acuerdo con la ecuación del gas ideal (para 1 mol de gas), $PV/RT = 1$, independientemente de la presión real del gas. (Cuando $n = 1$, $PV = nRT$ se convierte en $PV = RT$, o $PV/RT = 1$.) Para los gases reales, esto es válido sólo a presiones moderadamente bajas (≤ 5 atm); cuando aumenta la presión, las desviaciones son significativas. Las fuerzas de atracción operan entre las moléculas a distancias relativamente cortas. A presión atmosférica, las moléculas de un gas están muy separadas y las fuerzas de atracción son despreciables. A presiones elevadas, aumenta la densidad del gas y las moléculas ahora están más cerca unas de otras. Entonces, las fuerzas intermoleculares pueden ser muy significativas y afectar el movimiento de las moléculas, por lo que el gas no se comportará en forma ideal.

Otra manera de observar el comportamiento no ideal de los gases es disminuyendo la temperatura. Con el enfriamiento del gas disminuye la energía cinética promedio de sus moléculas, que en cierto sentido priva a las moléculas del impulso que necesitan para romper su atracción mutua.

La química en acción

Átomos sobreenfriados

¿Qué le sucede a un gas cuando se enfría casi hasta el cero absoluto? Hace más de 70 años, Albert Einstein amplió el trabajo del físico indio Satyendra Nath Bose, que predijo que a temperaturas extremadamente bajas, los átomos gaseosos de ciertos elementos se podrían "fusionar" o "condensar" para formar una sola entidad y una nueva forma de materia. A diferencia de los gases, los líquidos y los sólidos ordinarios, esta sustancia sobreenfriada, que se denominó *condensado de Bose-Einstein (BEC)*, no contendría átomos individuales porque los átomos originales se empalmarían en tal forma que no dejarían huecos entre ellos.

La hipótesis de Einstein inspiró a la comunidad internacional para intentar producir el BEC. Pero, como sucede a veces en la ciencia, en ese tiempo no se contaba con la tecnología necesaria, de tal suerte que las primeras investigaciones resultaron infructuosas. Los rayos láser, que utilizan un proceso que se basa en otra de las ideas de Einstein, no fueron diseñados exclusivamente para la investigación del BEC, pero se convirtieron en una herramienta fundamental para este trabajo.

Finalmente, en 1995, los físicos encontraron la evidencia que habían buscado durante mucho tiempo. Un grupo de la Universidad de Colorado fue el primero en informar del éxito. El grupo creó un BEC enfriando una muestra de átomos de rubidio (Rb) gaseoso hasta 1.7×10^{-7} K mediante una técnica conocida como "enfriamiento con láser", un proceso en el cual un rayo láser se dirige hacia un haz de átomos, golpeándolos de lleno y reduciendo en forma drástica su velocidad. Los átomos de Rb se enfriaron posteriormente en una "melaza óptica" producida por la intersección de seis rayos láser. Los átomos más lentos y más fríos se quedaron atrapados en un campo magnético, mientras que los átomos más rápidos y "más calientes" escaparon, eliminando así más energía del gas. En estas condiciones, la energía cinética de los átomos atrapados fue prácticamente cero, lo que explica la temperatura extremadamente baja del gas. En este punto, los átomos de Rb formaron el condensado, justamente como Einstein había predicho. Aunque este BEC era invisible a simple vista (medía tan sólo 5×10^{-3} cm de ancho), los científicos pudieron capturar su imagen en un monitor de la computadora enfocándolo con otro rayo láser. El láser ocasionó que el BEC se degradara después de unos 15 segundos, pero este tiempo fue suficiente para registrar su existencia.

La figura muestra la distribución de velocidad de Maxwell[1] de los átomos de Rb a esta temperatura. Los colores indican el número de átomos que tienen la ve-

[1] La distribución de velocidad difiere de la distribución de rapidez en que la velocidad tiene magnitud y dirección. Entonces, la velocidad puede tener valores positivos y negativos, pero la rapidez sólo puede tener valores de cero o positivos.

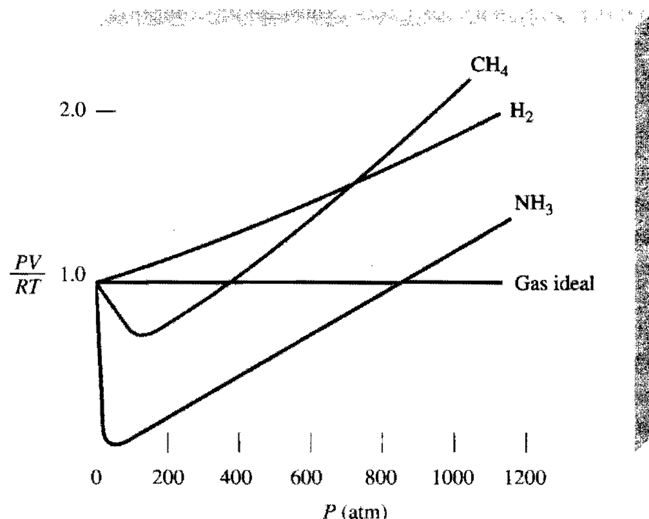
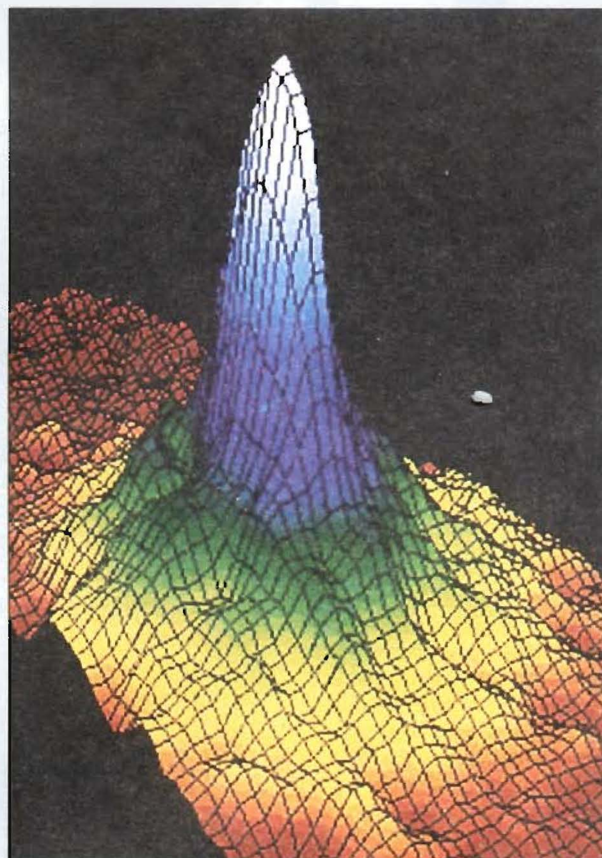


FIGURA 5.21 *Gráfico de PV/RT contra P de 1 mol de un gas a 0°C. Para 1 mol de un gas ideal, PV/RT es igual a 1, sin importar la presión del gas. Para gases reales, se observan algunas desviaciones del comportamiento ideal a presiones elevadas. A presiones muy bajas, todos los gases se comportan idealmente; es decir, sus valores PV/RT convergen en 1 cuando la P tiende a cero.*

locidad especificada por los dos ejes horizontales. Las porciones en azul y blanco representan a los átomos que se han fusionado para formar el BEC.

Unas semanas después del descubrimiento del grupo de Colorado, un grupo de científicos de la Universidad de Rice empleó técnicas semejantes y produjo con éxito un BEC con átomos de litio, y en 1998, los científicos del Instituto Tecnológico de Massachusetts produjeron un BEC con átomos de hidrógeno. Desde entonces se ha avanzado mucho en la comprensión de las propiedades del BEC en general y se han hecho experimentos para sistemas moleculares. Se espera que los estudios del BEC ayuden a aclarar las propiedades atómicas que todavía no se entienden por completo (véase capítulo 7), así como los mecanismos de la superconductividad (véase sección de La química en acción sobre este tema en el capítulo 11). Un beneficio más podría ser el desarrollo de mejores rayos láser. Otras aplicaciones dependerán de estudios posteriores del BEC mismo. No obstante, el descubrimiento de una nueva forma de materia ha sido uno de los logros científicos más sobresalientes del siglo XX.



Velocidad de distribución de Maxwell de átomos de Rb a casi 1.7×10^{-7} K. La velocidad aumenta desde el centro (cero) hacia los dos ejes. El color rojo representa el menor número de átomos de Rb y el color blanco, el mayor. La velocidad promedio en la región de color blanco es aproximadamente de 0.5 mm/s.

Para estudiar los gases reales con mayor exactitud, es necesario modificar la ecuación del gas ideal, tomando en cuenta las fuerzas intermoleculares y los volúmenes moleculares finitos. Este tipo de análisis fue realizado por primera vez por el físico holandés J. D. van der Waals[11] en 1873. Además de ser un procedimiento matemático simple, el análisis de van der Waals proporciona una interpretación del comportamiento del gas real a nivel molecular.

Cuando una molécula particular se aproxima hacia la pared de un recipiente (figura 5.22), las atracciones intermoleculares ejercidas por las moléculas vecinas tienden a suavizar el impacto de esta molécula contra la pared. El efecto global es una menor presión del gas que la que se esperaría para un gas ideal. Van der Waals sugirió que la presión ejercida por un gas ideal, P_{ideal}, está relacionada con la presión experimental medida, P_{real}, por medio de la ecuación

[11] Johannes Diderck van der Waals (1837-1923), físico holandés que recibió el premio Nobel de Física en 1910 por su trabajo acerca de las propiedades de los gases y los líquidos.

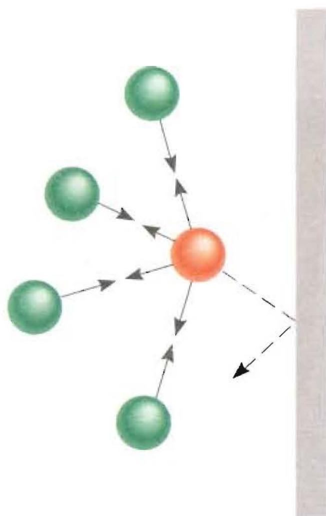


FIGURA 5.22 *Efecto de las fuerzas intermoleculares sobre la presión ejercida por un gas. La velocidad de una molécula que se mueve hacia la pared del recipiente (esfera roja) se reduce por las fuerzas de atracción ejercidas por las moléculas vecinas (esferas verdes). Como consecuencia, el impacto de esta molécula con la pared del recipiente no es tan grande como el que sería si no existieran fuerzas intermoleculares. Por lo general, la presión medida del gas siempre es menor que la presión que el gas ejercería si se comportara de manera ideal.*

$$P_{\text{ideal}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{presión} \\ \text{observada}}}{P_{\text{real}}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{factor de} \\ \text{corrección}}}{\frac{an^2}{V^2}}$$

donde a es una constante y n y V son el número de moles y el volumen del gas, respectivamente. El factor de corrección para la presión (an^2/V^2) se entiende de la siguiente manera. Las interacciones intermoleculares que dan lugar al comportamiento no ideal dependen de la frecuencia con que se acerquen dos moléculas. El número de tales "encuentros" aumenta con el cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen, $(n/V)^2$, debido a que la presencia de cada una de las dos moléculas en una región determinada es proporcional a n/V. La cantidad P_{ideal} es la presión que se mediría si no existieran atracciones intermoleculares y, entonces, a es tan sólo una constante de proporcionalidad.

Otra corrección es la concerniente al volumen ocupado por las moléculas del gas. En la ecuación del gas ideal, V representa el volumen del recipiente. Sin embargo, cada molécula ocupa un volumen intrínseco finito, aunque pequeño, de manera que el volumen efectivo del gas se convierte en $(V - nb)$, donde n es el número de moles del gas y b es una constante. El término nb representa el volumen ocupado por n moles del gas.

Tomando en cuenta las correcciones de presión y volumen, se vuelve a escribir la ecuación del gas ideal en la forma siguiente:

$$\underbrace{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\substack{\text{presión} \\ \text{corregida}}}\underbrace{(V - nb)}_{\substack{\text{volumen} \\ \text{corregido}}} = nRT \qquad (5.14)$$

La ecuación (5.14), que *relaciona P, V, T y n para un gas no ideal*, se conoce como la ***ecuación de van der Waals***. Las constantes a y b de van der Waals se eligen para cada gas a fin de obtener la mayor congruencia posible entre la ecuación (5.14) y el comportamiento observado de un gas particular.

En la tabla 5.4 se enumeran los valores de a y b para varios gases. El valor de a indica qué tan fuerte se atraen las moléculas de un gas determinado. Se puede ver que los átomos de helio son los que tienen las atracciones más débiles, puesto que tiene el valor de a más pequeño. También existe otra correlación entre el tamaño molecular y b. Por lo general, cuanto más grande sea una molécula (o átomo), mayor será b, pero la relación entre b y el tamaño molecular (o atómico) no es tan simple.

En el siguiente ejemplo se compara la presión calculada de un gas mediante la ecuación del gas ideal y la ecuación de van der Waals.

Ejemplo 5.18 Dado que 3.50 moles de NH_3 ocupan 5.20 L a 47°C, calcule la presión del gas (en atm) utilizando *a*) la ecuación del gas ideal y *b*) la ecuación de van der Waals.

Razonamiento y solución El inciso *a*) es una aplicación directa de la ecuación del gas ideal, semejante al ejemplo 5.5. Para el inciso *b*) se necesita la ecuación (5.14) y la tabla 5.4.

a) Se tienen los siguientes datos:

$$V = 5.20 \text{ L}$$
$$T = (47 + 273) \text{ K} = 320 \text{ K}$$

$$n = 3.50 \text{ mol}$$
$$R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación del gas ideal:

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})}{5.20 \text{ L}} \\ &= 17.7 \text{ atm} \end{aligned}$$

b) De la tabla 5.4, se tiene

$$a = 4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$$
$$b = 0.0371 \text{ L/mol}$$

Es conveniente calcular primero los factores de corrección para la ecuación (5.14). Éstos son

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2)(3.50 \text{ mol})^2}{(5.20 \text{ L})^2} = 1.89 \text{ atm}$$

$$nb = (3.50 \text{ mol})(0.0371 \text{ L/mol}) = 0.130 \text{ L}$$

Por último, se sustituyen los valores en la ecuación de van der Waals

$$(P + 1.89 \text{ atm})(5.20 \text{ L} - 0.130 \text{ L}) = (3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})$$
$$P = 16.2 \text{ atm}$$

Comentario La presión real medida en estas condiciones es 16.0 atm. Por tanto, la presión calculada con la ecuación de van der Waals (16.2 atm) es más cercana al valor real que la calculada con la ecuación del gas ideal (17.7 atm). Observe que la atracción entre las moléculas de NH_3 hacen que la presión sea menor que la de un gas ideal en las mismas condiciones.

Tabla 5.4 Constantes de van der Waals de algunos gases comunes

Gas	*a* $\left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}\right)$	*b* $\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)$
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0266
H_2	00.244	0.0266
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
Cl_2	6.49	0.0562
CO_2	3.59	0.0427
CH_4	2.25	0.0428
CCl_4	20.4	0.138
NH_3	4.17	0.0371
H_2O	5.46	0.0305

Problema similar: 5.79.

Ejercicio Con base en los datos de la tabla 5.4, calcule la presión ejercida por 4.37 moles de cloro molecular confinados en un volumen de 2.45 L a 38°C. Compare la presión con la calculada por medio de la ecuación del gas ideal.

Ecuaciones clave

- $PV = k_1$ (5.1*b*) Ley de Boyle, *T* y *n* permanecen constantes.
- $P_1V_1 = P_2V_2$ (5.2) Ley de Boyle. Para calcular los cambios de presión o de volumen.
- $\frac{V}{T} = k_2$ (5.3) Ley de Charles, *P* y *n* permanecen constantes.
- $\frac{P}{T} = k_3$ (5.4) Ley de Charles, *V* y *n* permanecen constantes.
- $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ (5.5) Ley de Charles. Para calcular los cambios de temperatura o de volumen.

- $V = k_4 n$ (5.6) Ley de Avogadro, P y T permanecen constantes.
- $PV = nRT$ (5.7) Ecuación del gas ideal.
- $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$ (5.8) Para calcular los cambios de presión, temperatura o de volumen cuando n es constante.
- $d = \frac{P\mathcal{M}}{RT}$ (5.9) Para calcular la densidad o la masa molar.
- $P_i = X_i P_T$ (5.11) Ley de Dalton de las presiones parciales. Para calcular las presiones parciales.
- $\overline{KE} = \frac{1}{2} m \overline{u^2} = CT$ (5.12) Relaciona la energía cinética promedio de un gas con su temperatura absoluta.
- $u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}}$ (5.13) Para calcular la raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas.
- $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ (5.14) Ecuación de van der Waals. Para calcular la presión de un gas no ideal.

Resumen de hechos y conceptos

1. A 25°C y 1 atm, varios elementos y compuestos moleculares existen en forma de gases. Los compuestos iónicos son sólidos más que gaseosos en condiciones atmosféricas.
2. Los gases ejercen presión porque sus moléculas se mueven libremente y chocan contra cualquier superficie con la que hacen contacto. Las unidades de presión de los gases incluyen milímetros de mercurio (mmHg), torr, pascales y atmósferas. Una atmósfera es igual a 760 mmHg, o 760 torr.
3. Las relaciones de presión y volumen de los gases ideales están gobernadas por la ley de Boyle: el volumen es inversamente proporcional a la presión (a T y n constantes).
4. Las relaciones de temperatura-volumen de los gases ideales se describen por la ley de Charles y de Gay-Lussac: el volumen es directamente proporcional a la temperatura (a P y n constantes).
5. El cero absoluto (–273.15°C) es la menor temperatura teóricamente obtenible. La escala de temperatura Kelvin toma como 0 K el cero absoluto. En todos los cálculos de las leyes de los gases, la temperatura se debe expresar en kelvins.
6. Las relaciones de cantidad y volumen de los gases ideales se describen por la ley de Avogadro: volúmenes iguales de gases contienen el mismo número de moléculas (a la misma T y P).
7. La ecuación del gas ideal, $PV = nRT$, combina las leyes de Boyle, Charles y Avogadro. Esta ecuación describe el comportamiento del gas ideal.
8. La ley de Dalton de las presiones parciales establece que, en una mezcla de gases, cada gas ejerce igual presión que si estuviera solo y ocupara el mismo volumen.
9. La teoría cinética molecular, una forma matemática de describir el comportamiento de las moléculas de los gases, se basa en las siguientes suposiciones: las moléculas de los gases están separadas por distancias más grandes que las de sus propias dimensiones, poseen masa pero su volumen es despreciable, están en constante movimiento y con frecuencia chocan entre sí. Las moléculas no se atraen ni se repelen entre sí.
10. La curva de distribución de velocidades de Maxwell indica cuántas moléculas de un gas se mueven a las distintas velocidades a una temperatura dada. Cuando la temperatura se eleva, mayor número de moléculas se mueven a gran velocidad.
11. La difusión de los gases demuestra el movimiento molecular aleatorio.
12. La ecuación de van der Waals es una modificación de la ecuación del gas ideal que toma en cuenta el comportamiento no ideal de los gases reales. Hace correcciones considerando que las moléculas de un gas real sí ejercen fuerzas entre ellas y que además tienen volumen. Las constantes de van der Waals se determinan experimentalmente para cada gas.

Palabras clave

Preguntas y problemas

Sustancias que existen como gases

Preguntas de repaso

5.1 Nombre cinco elementos y compuestos que existan como gases a temperatura ambiente.
5.2 Enumere las características físicas de los gases.

Presión de un gas

Preguntas de repaso

5.3 Defina la presión y dé sus unidades más comunes.
5.4 Describa cómo se usan un barómetro y un manómetro para medir la presión de un gas.
5.5 ¿Por qué el mercurio es una sustancia más adecuada que el agua para utilizarse en el barómetro?
5.6 Explique por qué la altura de la columna de mercurio en un barómetro es independiente del área de la sección transversal del tubo. ¿Seguiría funcionando el barómetro si el tubo se inclinara a un ángulo de, por ejemplo, 15° (véase figura 5.3)?
5.7 ¿En dónde sería más fácil tomar agua con un popote, en la cima o en la falda del Monte Everest? Explique.
5.8 ¿La presión atmosférica en una mina que está a 500 m bajo el nivel del mar será mayor o menor que una atmósfera?
5.9 ¿Qué diferencia hay entre un gas y un vapor? A 25°C, ¿cuál de las siguientes sustancias en estado gaseoso se pueden llamar apropiadamente gas y cuál deberá considerarse vapor: nitrógeno molecular (N_2), mercurio?
5.10 Si la distancia máxima a la cual se puede sacar agua de un pozo por medio de una bomba de succión es de 34 ft (10.3 m), ¿cómo es posible obtener agua y petróleo que estén a cientos de pies bajo la superficie de la Tierra?
5.11 ¿Por qué cuando la lectura de un barómetro cae en una parte del mundo debe aumentar en cualquier otro lado?
5.12 ¿Por qué los astronautas deben usar trajes protectores cuando están en la superficie de la Luna?

Problemas

5.13 Convierta 562 mmHg a kPa y 2.0 kPa a mmHg.
5.14 La presión atmosférica en la cima del Monte McKinley es de 606 mmHg en cierto día. ¿Cuál es la presión en atm y en kPa?

Las leyes de los gases

Preguntas de repaso

5.15 Enuncie las siguientes leyes de los gases en forma escrita y también con ecuaciones: leyes de Boyle, Charles y Avogadro. Indique, en cada caso, las condiciones en las que se aplica cada ley y exprese las unidades para cada término en la ecuación.
5.16 Explique por qué se expande un globo de helio cuando se eleva en el aire. Suponga que la temperatura permanece constante.

Problemas

5.17 Un gas que ocupa un volumen de 725 mL a una presión de 0.970 atm se deja expandir a temperatura constante hasta alcanzar una presión de 0.541 atm ¿Cuál es su volumen final?
5.18 Una muestra de gas amoniaco ejerce una presión de 5.3 atm a 46°C. ¿Cuál es la presión cuando el volumen del gas se reduce a una décima parte (0.10) de su valor inicial a la misma temperatura?
5.19 El volumen de un gas es de 5.80 L, medido a 1.00 atm ¿Cuál es la presión del gas en mmHg si el volumen cambia a 9.65 L? (La temperatura permanece constante.)
5.20 Una muestra de aire ocupa un volumen de 3.8 L cuando la presión es de 1.2 atm. *a*)¿Qué volumen ocuparía a 6.6 atm? *b*)¿Cuál es la presión requerida para comprimirlo a 0.075 L? (La temperatura se mantiene constante.)
5.21 Un volumen de 36.4 L de gas metano se calienta de 25 a 88°C a presión constante. ¿Cuál es el volumen final del gas?

5.22 En condiciones de presión constante, una muestra de gas hidrógeno con un volumen inicial de 9.6 L a 88°C se enfría hasta que su volumen final es de 3.4 L ¿Cuál es su temperatura final?

5.23 El amoniaco se quema en oxígeno gaseoso formando óxido nítrico (NO) y vapor de agua. ¿Cuántos volúmenes de NO se obtienen de un volumen de amoniaco a la misma temperatura y presión?

5.24 El cloro y el flúor moleculares se combinan para formar un producto gaseoso. En las mismas condiciones de presión y temperatura se encuentra que un volumen de Cl_2 reacciona con tres volúmenes de F_2 para obtener dos volúmenes del producto. ¿Cuál es la fórmula del producto?

La ecuación del gas ideal

Preguntas de repaso

5.25 Enumere las características de un gas ideal.

5.26 Escriba la ecuación del gas ideal y enúnciela en forma verbal. Exprese las unidades para cada término en la ecuación.

5.27 ¿Cuáles son los valores de temperatura y presión estándares (TPE)? ¿Cuál es el significado de TPE con respecto al volumen de 1 mol de un gas ideal?

5.28 ¿Por qué la densidad de un gas es mucho menor que la de un líquido o un sólido en condiciones atmosféricas? ¿Qué unidades se usan normalmente para expresar la densidad de los gases?

Problemas

5.29 Una muestra de nitrógeno gaseoso contenido en un recipiente con un volumen de 2.3 L a una temperatura de 32°C, ejerce una presión de 4.7 atm. Calcule el número de moles presentes en el gas.

5.30 Dado que 6.9 moles del gas monóxido de carbono están presentes en un recipiente con un volumen de 30.4 L, ¿cuál es la presión del gas (en atm) si la temperatura es 62°C?

5.31 ¿Qué volumen ocuparán 5.6 moles de hexafluoruro de azufre (SF_6) gaseoso si la temperatura y presión del gas son 128°C y 9.4 atm?

5.32 Una cierta cantidad de gas está contenido en un recipiente de vidrio a 25°C y a una presión de 0.800 atm. Suponga que el recipiente soporta una presión máxima de 2.00 atm. ¿Cuánto se puede elevar la temperatura del gas sin que se rompa el recipiente?

5.33 Un globo lleno de gas que tiene un volumen de 2.50 L a 1.2 atm y 25°C se eleva en la estratosfera (unos 30 km sobre la superficie de la Tierra), donde la temperatura y la presión son –23°C y 3.00×10^{-3} atm, respectivamente. Calcule el volumen final del globo.

5.34 La temperatura de 2.5 L de un gas, inicialmente a TPE, se eleva a 250°C a volumen constante. Calcule la presión final del gas en atm.

5.35 La presión de 6.0 L de un gas ideal en un recipiente flexible se reduce a un tercio de su presión original, y su temperatura absoluta disminuye a la mitad. ¿Cuál es el volumen final del gas?

5.36 Un gas liberado durante la fermentación de glucosa (en la manufactura de vino) tiene un volumen de 0.78 L a 20.1°C y 1.00 atm. ¿Cuál es el volumen del gas a la temperatura de fermentación de 36.5°C y 1.00 atm de presión?

5.37 Un gas ideal originalmente a 0.85 atm y 66°C se expande hasta que su volumen final, presión y temperatura son 94 mL, 0.60 atm y 45°C, respectivamente. ¿Cuál era su volumen inicial?

5.38 El volumen de un gas a TPE es de 488 mL. Calcule su volumen a 22.5 atm y 150°C.

5.39 Un gas a 772 mmHg y 35.0°C ocupa un volumen de 6.85 L. Calcule su volumen a TPE.

5.40 El hielo seco es dióxido de carbono sólido. Una muestra de 0.050 g de hielo seco se coloca en un recipiente vacío que tiene un volumen de 4.6 L a 30°C. Calcule la presión interior del recipiente después de que todo el hielo seco se ha convertido en CO_2 gaseoso.

5.41 A TPE, 0.280 L de un gas pesan 0.400 g. Calcule la masa molar del gas.

5.42 A 741 torr y 44°C, 7.10 g de un gas ocupan un volumen de 5.40 L ¿Cuál es la masa molar del gas?

5.43 Las moléculas de ozono en la estratosfera absorben una buena parte de la radiación solar nociva. La temperatura y presión típicas del ozono en la estratosfera son 250 K y 1.0×10^{-3} atm, respectivamente. ¿Cuántas moléculas de ozono están presentes en 1.0 L de aire en estas condiciones?

5.44 Suponiendo que el aire contiene 78% de N_2, 21% de O_2 y 1% de Ar, todos en volumen, ¿cuántas moléculas de cada tipo de gas están presentes en 1.0 L de aire a TPE?

5.45 Un recipiente de 2.10 L contiene 4.65 g de un gas a 1.00 atm y 27.0°C. *a*) Calcule la densidad del gas en gramos por litro. *b*) ¿Cuál es la masa molar del gas? Suponga un comportamiento ideal.

5.46 Calcule la densidad del bromuro de hidrógeno (HBr) gaseoso en gramos por litro a 733 mmHg y 46°C.

5.47 Un cierto anestésico contiene 64.9% de C, 13.5% de H y 21.6% de O en masa. A 120°C y 750 mmHg, 1.00 L del compuesto gaseoso pesa 2.30 g. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

5.48 Un compuesto tiene la fórmula empírica SF_4. A 20°C, 0.100 g del compuesto gaseoso ocupan un volumen de 22.1 mL y ejercen una presión de 1.02 atm. ¿Cuál es la fórmula molecular del gas?

La estequiometría de los gases

Problemas

5.49 Un compuesto de P y F se analizó de la siguiente manera: Se calentaron 0.2324 g del compuesto en un recipiente de 378 cm^3 transformándolo todo en gas, el cual tuvo una presión de 97.3 mmHg a 77°C. Enseguida, el gas se mezcló con una disolución de cloruro de calcio y todo el F se transformó en 0.2631 g de CaF_2. Determine la fórmula molecular del compuesto.

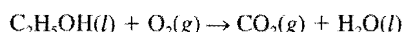
5.50 Una cantidad de 0.225 g de un metal M (masa molar = 27.0 g/mol) liberó 0.303 L de hidrógeno molecular (medido a 17°C y 741 mmHg) al reaccionar con un exceso de ácido clorhídrico. Deduzca a partir de estos datos la ecuación correspondiente y escriba las fórmulas del óxido y del sulfato de M.

5.51 ¿Qué masa de NH_4Cl sólido se formó cuando se mezclaron 73.0 g de NH_3 con una masa igual de HCl? ¿Cuál es el volumen del gas remanente, medido a 14.0°C y 752 mmHg? ¿De qué gas se trata?

5.52 Al disolver 3.00 g de una muestra impura de carbonato de calcio en ácido clorhídrico se formaron 0.656 L de dióxido de carbono (medido a 20.0°C y 792 mmHg). Calcule el porcentaje en masa del carbonato de calcio en la muestra. Plantee las suposiciones.

5.53 Calcule la masa en gramos de cloruro de hidrógeno que se forma cuando 5.6 L de hidrógeno molecular, medido a TPE, reacciona con un exceso de cloro molecular gaseoso.

5.54 El etanol (C_2H_5OH) se quema en el aire:



$$C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Haga el balance de la ecuación y determine el volumen de aire en litros a 35.0°C y 790 mmHg que se requieren para quemar 227 g de etanol. Suponga que el aire contiene 21.0% de O_2 en volumen.

Ley de Dalton de las presiones parciales

Preguntas de repaso

5.55 Enuncie la ley de Dalton de las presiones parciales y explique qué es la fracción molar. ¿La fracción molar tiene unidades?

5.56 Una muestra de aire sólo contiene nitrógeno y oxígeno gaseosos, cuyas presiones parciales son 0.80 atm y 0.20 atm, respectivamente. Calcule la presión total y las fracciones molares de los gases.

Problemas

5.57 Una mezcla de gases contiene 0.31 moles de CH_4, 0.25 moles de C_2H_6 y 0.29 moles de C_3H_8. La presión total es 1.50 atm. Calcule las presiones parciales de los gases.

5.58 Un matraz de 2.5 L a 15°C contiene una mezcla de N_2, He y Ne a presiones parciales de 0.32 atm para N_2, 0.15 atm para He y 0.42 atm para Ne. *a*) Calcule la presión total de la mezcla. *b*) Calcule el volumen en litros a TPE que ocuparán el He y el Ne si el N_2 se elimina selec-tivamente.

5.59 El aire seco cerca del nivel del mar tiene la siguiente composición en volumen: N_2, 78.08%; O_2, 20.94%; Ar, 0.93%; CO_2, 0.05%. La presión atmosférica es 1.00 atm. Calcule *a*) la presión parcial de cada gas en atm y *b*) la concentración de cada gas en moles por litro a 0°C. (*Sugerencia*: cómo el volumen es proporcional al número de moles presentes, las fracciones molares de los gases se pueden expresar como relaciones de volúmenes a la misma temperatura y presión.)

5.60 Una mezcla de helio y neón gaseosos se recolectó sobre agua a 28.0°C y 745 mmHg. Si la presión parcial del helio es 368 mmHg, ¿cuál es la presión parcial del neón? (La presión de vapor de agua a 28°C = 28.3 mmHg.)

5.61 Un trozo de sodio metálico reacciona completamente con agua del modo siguiente:



$$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno gaseoso generado se recoge sobre agua a 25.0°C. El volumen del gas es de 246 mL medido a 1.00 atm. Calcule el número de gramos de sodio consumidos en la reacción.(La presión de vapor de agua a 25.0°C = 0.0313 atm.)

5.62 Una muestra de zinc metálico reacciona completamente con un exceso de ácido clorhídrico:



$$Zn(s) + 2HCl(ac) \rightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$$

El gas hidrógeno generado se recoge sobre agua a 25.0°C por medio de un dispositivo semejante al que se muestra en la figura 5.15. El volumen del gas es 7.80 L y la presión es 0.980 atm. Calcule la cantidad de zinc metálico (en gramos) consumido en la reacción. (Presión de vapor de agua a 25°C = 23.8 mmHg).

5.63 El helio se mezcla con oxígeno gaseoso para bucear a grandes profundidades en el mar. Calcule el porcentaje en volumen de oxígeno gaseoso en la mezcla si un buzo tiene que sumergirse a una profundidad en la que la presión total es de 4.2 atm. La presión parcial del oxígeno se mantiene a 0.20 atm a esta profundidad.

5.64 Una muestra de amoniaco gaseoso (NH_3) se descompone completamente en nitrógeno e hidrógeno gaseosos sobre lana de hierro caliente. Si la presión total es de 866 mmHg, calcule las presiones parciales de N_2 e H_2.

La teoría cinética molecular de los gases

Preguntas de repaso

5.65 ¿Cuáles son las suposiciones básicas de la teoría cinética molecular de los gases?

5.66 ¿Cómo explica la teoría cinética molecular las siguientes leyes: de Boyle, Charles, Avogadro y Dalton de las presiones parciales?

5.67 ¿Qué expresa la curva de distribución de velocidades de Maxwell? ¿Tal teoría funcionaría para una muestra de 200 moléculas? Explique.

5.68 Escriba la expresión de la raíz de la velocidad cuadrática media para un gas a temperatura *T*. Defina cada término de la ecuación e indique las unidades que se utilizan en los cálculos.

5.69 ¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto? *a*) El calor se produce por el choque entre las moléculas de los gases. *b*) Cuando un gas se calienta, las moléculas chocan entre sí con más frecuencia.

5.70 El hexafluoruro de uranio (UF_6) es un gas mucho más pesado que el helio. Sin embargo, a una temperatura dada, las energías cinéticas promedio de las muestras de los dos gases son iguales. Explique.

Problemas

5.71 Compare los valores de las raíces de la velocidad cuadrática media del O_2 y del UF_6 a 65°C.

5.72 La temperatura en la estratosfera es de −23°C. Calcule las raíces de la velocidad cuadrática media de las moléculas de N_2, O_2 y O_3 en esta región.

5.73 La distancia promedio que recorre una molécula entre colisiones sucesivas se conoce como la *trayectoria libre promedio*. Para una cantidad dada de un gas, ¿en qué forma depende la trayectoria libre promedio de: *a*) la densidad, *b*) la temperatura a volumen constante, *c*) la presión a temperatura constante, *d*) el volumen a temperatura constante y *e*) el tamaño de los átomos?

5.74 A cierta temperatura, las velocidades de seis moléculas gaseosas en un recipiente son de 2.0, 2.2, 2.6, 2.7, 3.3 y 3.5 m/s. Calcule la raíz de la velocidad cuadrática media y la velocidad promedio de las moléculas. Estos dos valores promedio están muy cercanos, pero el valor de la raíz de la velocidad cuadrática media siempre es mayor. ¿Por qué?

Desviación del comportamiento ideal

Preguntas de repaso

5.75 Mencione dos evidencias para mostrar que los gases no se comportan en forma ideal en todas las condiciones.

5.76 ¿En cuáles de las siguientes condiciones se esperaría que un gas se comportara en forma casi ideal? *a*) Temperatura elevada y presión baja, *b*) temperatura y presión elevadas, *c*) baja temperatura y presión elevada, *d*) temperatura y presión bajas.

5.77 Escriba la ecuación de van der Waals para un gas real. Explique los términos que corrigen la presión y el volumen.

5.78 *a*) Un gas real se introduce en un matraz de volumen *V*. El volumen corregido del gas ¿es mayor o menor que *V*? *b*) El amoniaco tiene un valor de *a* mayor que el del neón (véase tabla 5.4). ¿Qué se concluye acerca de la fuerza relativa de las fuerzas de atracción entre las moléculas de amoniaco y entre los átomos de neón?

Problemas

5.79 Con la utilización de los datos de la tabla 5.4, calcule la presión ejercida por 2.50 moles de CO_2 confinados en un volumen de 5.00 L a 450 K. Compare la presión con la que predice la ecuación del gas ideal.

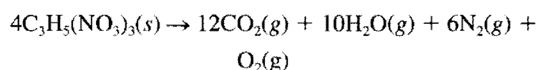
5.80 A 27°C, 10.0 moles de un gas contenido en un recipiente de 1.50 L ejercen una presión de 130 atm, ¿es éste un gas ideal?

Problemas complementarios

5.81 Discuta los siguientes fenómenos en términos de las leyes de los gases: *a*) el aumento en la presión de la llanta de un automóvil en un día caluroso, *b*) la "explosión" de una bolsa de papel inflada, *c*) la expansión de un globo climático al elevarse en el aire, *d*) el fuerte sonido que hace un foco al romperse.

5.82 En las mismas condiciones de temperatura y presión, ¿cuál de los siguientes gases se comportará más idealmente: Ne, N_2 o CH_4? Explique.

5.83 La nitroglicerina, un compuesto explosivo, se descompone de acuerdo con la ecuación



$$4C_3H_5(NO_3)_3(s) \rightarrow 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + 6N_2(g) + O_2(g)$$

Calcule el volumen total de los gases recolectados a 1.2 atm y 25°C a partir de 2.6×10^2 g de nitroglicerina. ¿Cuáles son las presiones parciales de los gases en estas condiciones?

5.84 La fórmula empírica de un compuesto es CH. A 200°C, 0.145 g de este compuesto ocupan un volumen de 97.2 mL a una presión de 0.74 atm. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

5.85 Cuando se calienta el nitrito de amonio (NH_4NO_2), éste se descompone para formar nitrógeno gaseoso. Esta propiedad se utiliza para inflar algunas pelotas de tenis. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) Calcule la cantidad (en gramos) de NH_4NO_2 necesaria para inflar una pelota de tenis a un volumen de 86.2 mL a 1.20 atm y 22°C.

5.86 El porcentaje en masa de bicarbonato (HCO_3^-) en una tableta de Alka-Seltzer es de 32.5%. Calcule el volumen (en mL) de CO_2 generado a 37°C y 1.00 atm cuando una persona ingiere una tableta de 3.29 g. (***Sugerencia***: la reacción ocurre entre el HCO_3^- y el HCl del estómago.)

5.87 El punto de ebullición del nitrógeno líquido es −196°C. Con sólo esta información, ¿cree que el nitrógeno es un gas ideal?

5.88 En el proceso metalúrgico del refinamiento de níquel, el metal primero se combina con monóxido de carbono para formar tetracarbonilo níquel, el cual es un gas a 43°C:



$$Ni(s) + 4CO(g) \rightarrow Ni(CO)_4(g)$$

Esta reacción separa el níquel de otras impurezas sólidas. *a*) A partir de 86.4 g de Ni, calcule la presión de $Ni(CO)_4$ en un recipiente con un volumen de 4.00 L. (Suponga que la reacción anterior es completa.) *b*) A temperaturas por arriba de 43°C, la presión del gas aumenta mucho más rápido que lo que predice la ecuación del gas ideal. Explique.

5.89 La presión parcial del dióxido de carbono varía con las estaciones. ¿Esperaría que la presión parcial en el hemisferio Norte fuera mayor en el verano o en el invierno? Explique.

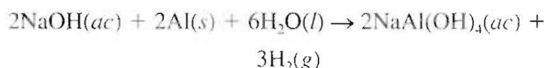
5.90 Una persona adulta sana exhala alrededor de 5.0×10^2 mL de una mezcla gaseosa en cada respiración. Calcule el número de moléculas presentes en este volumen a 37°C y 1.1 atm. Enumere los componentes principales de esta mezcla gaseosa.

5.91 Al bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) se le llama polvo para hornear, ya que cuando se calienta libera dióxido de carbono gaseoso, el responsable de que se inflen las galletas, las donas y el pan. *a*) Calcule el volumen (en litros) de CO_2 producido al calentar 5.0 g de $NaHCO_3$ a 180°C y 1.3 atm. *b*) El bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) también se ha utilizado para el mismo fin. Sugiera una ventaja y desventaja al usar NH_4HCO_3 en lugar de $NaHCO_3$ para hornear.

5.92 Un barómetro que tiene un área de sección transversal de 1.00 cm^2, a nivel del mar mide una presión de 76.0 cm de mercurio. La presión ejercida por esta columna de mercurio es igual a la que ejerce todo el aire en 1 cm^2 de la superficie de la Tierra. Si la densidad del mercurio es de 13.6 g/mL y el radio promedio de la Tierra es de 6 371 km, calcule la masa total de la atmósfera de la Tierra en kilogramos. (***Sugerencia***: el área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, donde ***r*** es el radio de la esfera.)

5.93 Algunos productos comerciales que se usan para destapar cañerías contienen una mezcla de hidróxido de sodio y pol-

vo de aluminio. Cuando la mezcla se vierte en un drenaje tapado, ocurre la siguiente reacción



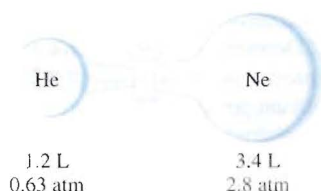
$$2NaOH(ac) + 2Al(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(ac) + 3H_2(g)$$

El calor generado en esta reacción ayuda a derretir los sólidos, como la grasa, que obstruyen la cañería, y el gas hidrógeno liberado remueve los sólidos que tapan el drenaje. Calcule el volumen de H_2 formado a TPE si 3.12 g de Al se tratan con un exceso de NaOH.

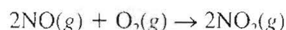
5.94 El volumen de una muestra de HCl gaseoso puro fue de 189 mL a 25°C y 108 mmHg. Se disolvió completamente en unos 60 mL de agua y se valoró con una disolución de NaOH. Se requirieron 15.7 mL de esta disolución para neutralizar el HCl. Calcule la molaridad de la disolución de NaOH.

5.95 El propano (C_3H_8) se quema en oxígeno para producir dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua. *a)* Escriba la ecuación balanceada de la reacción. *b)* Calcule el número de litros de dióxido de carbono medidos a TPE que se formarían a partir de 7.45 g de propano.

5.96 Considere el siguiente aparato. Calcule las presiones parciales de helio y de neón después de abrir la válvula. La temperatura permanece constante a 16°C.

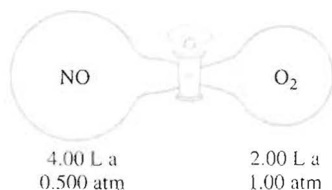


5.97 El óxido nítrico (NO) reacciona con el oxígeno molecular como sigue:

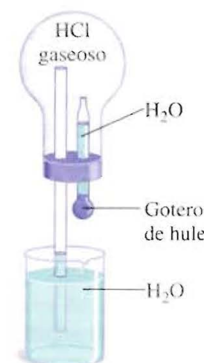


$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En un principio, el NO y el O_2 están separados como se muestra a continuación. Cuando se abre la válvula, la reacción ocurre rápida y completamente. Determine qué gases permanecen al final y calcule sus presiones parciales. Suponga que la temperatura permanece constante a 25°C.



5.98 Considere el aparato que se muestra a continuación. Cuando una pequeña cantidad de agua se introduce en el matraz oprimiendo el bulbo del gotero, el agua sube rápidamente por el tubo de vidrio. Explique esta observación. (*Sugerencia*: el cloruro de hidrógeno gaseoso es soluble en agua.)

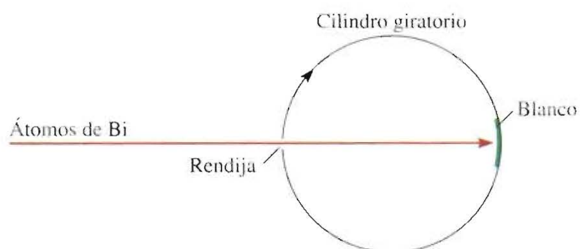


5.99 Describa cómo mediría, por medios físicos o químicos, las presiones parciales de una mezcla de gases de la siguiente composición: *a)* CO_2 y H_2, *b)* He y N_2.

5.100 Un cierto hidrato tiene la fórmula $MgSO_4 \cdot xH_2O$. Se calienta en un horno una cantidad de 54.2 g del compuesto con el fin de secarlo. Calcule x si el vapor generado ejerce una presión de 24.8 atm en un recipiente de 2.00 L a 120°C.

5.101 Una mezcla de Na_2CO_3 y $MgCO_3$ con una masa de 7.63 g se trata con un exceso de ácido clorhídrico. El CO_2 gaseoso que se genera ocupa un volumen de 1.67 L a 1.24 atm y 26°C. A partir de estos datos, calcule la composición porcentual en masa de Na_2CO_3 en la mezcla.

5.102 El siguiente aparato se utiliza para medir la velocidad atómica y molecular. Suponga que un haz de átomos de un metal se dirige hacia un cilindro rotatorio al vacío. Un pequeño orificio en el cilindro permite que los átomos hagan colisión en el área blanco. Como el cilindro está girando, los átomos que viajan a distintas velocidades chocarán en distintas posiciones del blanco. Con el tiempo, se depositará una capa del metal en el área blanco, y la variación en su espesor corresponderá a la distribución de velocidad de Maxwell. En un experimento se encontró que a 850°C, algunos átomos de bismuto (Bi) chocaron en el blanco en un punto situado a 2.80 cm de la mancha opuesta a la abertura. Si el diámetro del cilindro es de 15.0 cm y gira a 130 revoluciones por segundo. *a)* Calcule la velocidad (m/s) a la cual se mueve el blanco. (*Sugerencia*: la circunferencia de un círculo está dada por $2\pi r$, donde r es el radio.) *b)* Calcule el tiempo (en segundos) que toma al blanco viajar 2.80 cm. *c)* Determine la velocidad de los átomos de Bi. Compare los resultados del inciso *c)* con los obtenidos para la u_{rms} del Bi a 850°C. Explique la diferencia.



5.103 Si 10.00 g de agua se introducen en un matraz a vacío con un volumen de 2.500 L a 65°C, calcule la masa de agua evaporada. (*Sugerencia*: suponga que el volumen del agua líquida remanente es despreciable; la presión del vapor de agua a 65°C es de 187.5 mmHg.)

5.104 El oxígeno comprimido se vende en el comercio en cilindros metálicos. Si un cilindro de 120 L se llena con oxígeno a una presión de 132 atm a 22°C, ¿cuál es la masa de O_2 presente? ¿Cuántos litros de este gas a 1.00 atm y 22°C produciría el cilindro? (Suponga un comportamiento ideal del gas.)

5.105 Cuando se cuecen huevos duros, a veces se rompe el cascarón debido a su rápida expansión térmica a temperaturas elevadas. Sugiera otra causa.

5.106 Se sabe que el etileno (C_2H_4) gaseoso que despiden las frutas es el responsable de que maduren. Con esta información, explique por qué una penca de plátanos madura más rápido en una bolsa de papel cerrada que en un frutero.

5.107 Anualmente se utilizan alrededor de 8.0×10^6 toneladas de urea [$(NH_2)_2CO$] como fertilizante. La urea se prepara a partir de dióxido de carbono y amoniaco (los productos son urea y vapor de agua), a 200°C en condiciones de presión elevada. Calcule el volumen necesario de amoniaco (en litros) medido a 150 atm para preparar 1.0 toneladas de urea.

5.108 Algunos bolígrafos tienen un pequeño orificio en el cuerpo de la pluma. ¿Para qué sirve este orificio ?

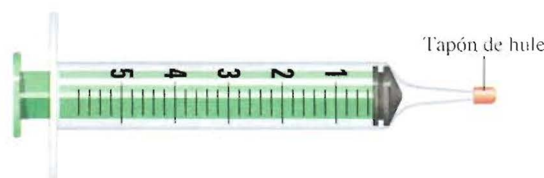
5.109 Las leyes de los gases son de vital importancia para los buzos. La presión ejercida por 33 pies de agua del mar equivale a 1 atm de presión. *a*) Un buzo asciende rápidamente a la superficie del agua de una profundidad de 36 pies sin sacar el aire de sus pulmones. ¿En qué factor aumentará el volumen de sus pulmones durante el ascenso? Suponga que la temperatura es constante. *b*) La presión parcial de oxígeno en el aire es de 0.20 atm aproximadamente. (El aire tiene 20% de oxígeno en volumen.) En el buceo profundo, la composición del aire que respira el buzo debe cambiarse para mantener esta presión parcial. ¿Cuál debe ser el contenido de oxígeno (en por ciento en volumen) cuando la presión total ejercida sobre el buzo es de 4.0 atm? (A temperatura y presión constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles de los gases.) (*Sugerencia*: Véase La química en acción de la página 180.)

5.110 El óxido nitroso (N_2O) se puede obtener por la descomposición térmica del nitrato de amonio (NH_4NO_3). *a*) Escriba una ecuación balanceada de la reacción. *b*) En un cierto experimento, un estudiante obtiene 0.340 L de gas a 718 mmHg y 24°C. Si el gas pesa 0.580 g, calcule el valor de la constante de los gases.

5.111 Se etiquetan dos recipientes A y B. El recipiente A contiene NH_3 gaseoso a 70°C y el B contiene Ne gaseoso a la misma temperatura. Si la energía cinética promedio del NH_3 es 7.1×10^{-21} J/molécula, calcule la velocidad cuadrática media de los átomos de Ne en m^2/s^2.

5.112 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene el mayor valor de *a*: CH_4, F_2, C_6H_6 o Ne?

5.113 El siguiente es un procedimiento simple, aunque rudimentario, para medir la masa molar de un gas. Un líquido con una masa de 0.0184 g se introduce en una jeringa, como la que se muestra abajo, inyectándolo a través de la punta de hule con una aguja hipodérmica. La jeringa se transfiere a un baño que tiene una temperatura de 45°C para evaporar el líquido. El volumen final del vapor (medido por el desplazamiento del émbolo hacia la punta) es de 5.58 mL y la presión atmosférica es de 760 mmHg. Dado que la fórmula empírica del compuesto es CH_2, determine la masa molar del compuesto.



5.114 En 1995, un hombre se asfixió cuando caminaba por una mina abandonada en Inglaterra. En ese momento hubo una caída brusca de la presión atmosférica debido a un cambio climático. Sugiera cuál pudo ser la causa de la muerte del hombre.

5.115 Los óxidos ácidos tales como el dióxido de carbono reaccionan con óxidos básicos como el óxido de calcio (CaO) y el óxido de bario (BaO) para formar sales (carbonatos metálicos). *a*) Escriba las ecuaciones que representen estas dos reacciones. *b*) Una estudiante coloca una mezcla de BaO y CaO que tiene una masa de 4.88 g en un matraz de 1.46 L que contiene dióxido de carbono gaseoso a 35°C y 746 mmHg. Después de que la reacción se completó, encuentra que la presión del CO_2 se redujo a 252 mmHg. Calcule la composición porcentual en masa de la mezcla. Considere que los volúmenes de los sólidos son despreciables.

5.116 *a*) ¿Qué volumen de aire a 1.0 atm y 22°C se necesita para llenar un neumático de bicicleta de 0.98 L a una presión de 5.0 atm a la misma temperatura? (Observe que 5.0 atm es la presión manométrica, que es la diferencia entre la presión en el neumático y la presión atmosférica. La presión del neumático antes de inflarlo era de 1.0 atm.) *b*) ¿Cuál es la presión total en el neumático cuando el manómetro marca 5.0 atm? *c*) El neumático se infla llenando el cilindro de una bomba manual con aire a 1.0 atm y luego, por compresión del gas en el cilindro, se agrega todo el aire de la bomba al aire en el neumático. Si el volumen de la bomba es 33% del volumen del neumático, ¿cuál es la presión manométrica en el neumático después de tres bombeos completos? Suponga que la temperatura es constante.

5.117 La máquina de un automóvil de carreras produce monóxido de carbono (CO), un gas tóxico, a una velocidad de unos 188 g de CO por hora. Un auto se deja encendido en un estacionamiento mal ventilado que tiene 6.0 m de largo, 4.0 m de ancho y 2.2 m de altura a 20°C. *a*) Calcule la velocidad de producción de CO en moles por minuto. *b*) ¿Cuánto tiempo tomaría acumular una concentración letal de CO de 1 000 ppmv (partes por millón en volumen)?

5.118 El espacio interestelar contiene principalmente átomos de hidrógeno a una concentración aproximada de 1 átomo/cm^3. *a*) Calcule la presión de los átomos de H. *b*) Calcule el volumen (en litros) que contiene 1.0 g de átomos de H. La temperatura es 3 K.

5.119 En la cima del Monte Everest, la presión atmosférica es de 210 mmHg y la densidad del aire es 0.426 kg/m^3. *a*) Dado que la masa molar del aire es de 29.0 g/mol, calcule la temperatura del aire. *b*) Suponiendo que no cambia la composición del aire, calcule la disminución porcentual del oxígeno gaseoso desde el nivel del mar hasta la cima de esta montaña.

5.120 La humedad relativa se define como la relación (expresada como porcentaje) entre la presión parcial del vapor de agua en el aire y la presión del vapor en equilibrio (véase tabla 5.3) a una temperatura dada. En un día de verano en Carolina del Norte, la presión parcial del vapor de agua en el aire es de 3.9×10^3 Pa a 30°C. Calcule la humedad relativa.

5.121 En las mismas condiciones de presión y temperatura, ¿por qué un litro de aire húmedo pesa menos que un litro de aire seco? En el pronóstico meteorológico, la llegada de un frente de onda de baja presión comúnmente significa lluvia pertinaz. Explique por qué.

5.122 El aire que entra a los pulmones termina en finos sacos llamados alveolos. Desde aquí el oxígeno se difunde hacia la sangre. El radio promedio del alveolo es de 0.0050 cm y el aire en su interior contiene 14% de oxígeno. Suponiendo que la presión dentro del alveolo es de 1.0 atm y la temperatura es de 37°C, calcule el número de moléculas de oxígeno en uno de los alveolos. (*Sugerencia*: el volumen de una esfera de radio *r* es $\frac{3}{4}\pi r^3$.)

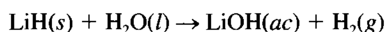
5.123 Un estudiante rompe un termómetro y se derrama la mayor parte del mercurio (Hg) sobre el piso del laboratorio, cuyas medidas son 15.2 m de largo, 6.6 m de ancho y 2.4 m de altura. *a*) Calcule la masa de vapor de mercurio (en gramos) en la habitación a una temperatura de 20°C. *b*) ¿La concentración de vapor de mercurio sobrepasa la norma de la calidad del aire de 0.050 mg Hg/m^3? *c*) Una manera de limpiar pequeñas cantidades de mercurio derramado consiste en rociar polvo de azufre sobre el metal. Sugiera una razón física y química para esta acción. La presión del vapor de mercurio a 20°C es 1.7×10^{-6} atm.

5.124 El nitrógeno forma varios óxidos gaseosos. Uno de ellos tiene una densidad de 1.33 g/L medida a 764 mmHg y 150°C. Escriba la fórmula del compuesto.

5.125 El dióxido de nitrógeno (NO_2) no se puede obtener en forma pura en la fase gaseosa porque existe como una mezcla de NO_2 y N_2O_4. A 25°C y 0.98 atm, la densidad de esta mezcla gaseosa es de 2.7 g/L. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?

5.126 La química en acción de la página 188 describe el enfriamiento de vapor de rubidio a 1.7×10^{-7} K. Calcule la raíz de la velocidad cuadrática media y la energía cinética promedio de un átomo de Rb a esta temperatura.

5.127 El hidruro de litio reacciona con agua como sigue:



$$LiH(s) + H_2O(l) \rightarrow LiOH(ac) + H_2(g)$$

Durante la Segunda Guerra Mundial, los pilotos de Estados Unidos llevaban tabletas de LiH. En caso de un inesperado accidente en el mar, las tabletas de LiH reaccionarían con el agua del mar y se llenarían sus chalecos y botes salvavidas con hidrógeno gaseoso. ¿Cuántos gramos de LiH se necesitarían para llenar un salvavidas de 4.1 L a 0.97 atm y 12°C?

5.128 La atmósfera de Marte está compuesta principalmente de dióxido de carbono. La temperatura de la superficie tiene 220 K y la presión atmosférica unos 6.0 mmHg. Tomando estos valores como "TPE marcianas", calcule el volumen molar en litros de un gas ideal en Marte.

5.129 La atmósfera de Venus está compuesta de 96.5% de CO_2, 3.5% de N_2 y 0.015% de SO_2 en volumen. Su presión atmosférica estándar es 9.0×10^6 Pa. Calcule las presiones parciales de los gases en pascales.

5.130 Una estudiante intenta determinar el volumen de un bulbo como el que se muestra en la página 171, y éstos son sus resultados: masa del bulbo llenado con aire seco a 23°C y 744 mmHg = 91.6843 g; masa del bulbo al vacío = 91.4715 g. Suponga que la composición del aire es 78% de N_2, 21% de O_2 y 1% de argón. ¿Cuál es el volumen (en mililitros) del bulbo? (*Sugerencia*: primero calcule la masa molar promedio del aire, como se muestra en el problema 3.128).

5.131 Aplique sus conocimientos de la teoría cinética de los gases a las siguientes situaciones. *a*) Dos matraces de volúmenes V_1 y V_2 (donde $V_2 > V_1$) contienen el mismo número de átomos de helio a igual temperatura. i) Compare las raíces de la velocidad cuadrática media (rms) y las energías cinéticas promedio de los átomos de helio (He) en los matraces. ii) Compare la frecuencia y la fuerza con las cuales chocan los átomos de He con las paredes de los recipientes. *b*) En dos matraces que tienen el mismo volumen se coloca un número igual de átomos de He a las temperaturas T_1 y T_2 (donde $T_2 > T_1$). i) Compare las raíces de la velocidad cuadrática media de los átomos en los dos matraces. ii) Compare la frecuencia y la fuerza con las cuales chocan los átomos de He con las paredes de los recipientes. *c*) Un mismo número de átomos de He y de neón (Ne) se colocan en dos matraces de igual volumen, y la temperatura de ambos gases es de 74°C. Discuta la validez de los siguientes enunciados: i) La raíz de la velocidad cuadrática media del He es igual a la del Ne. ii) Las energías cinéticas promedio de los dos gases son los mismos. iii) La raíz de la velocidad cuadrática media de cada átomo de He es 1.47×10^3 m/s.

5.132 Se ha dicho que en cada respiración tomamos, en promedio, moléculas que una vez fueron exhaladas por Wolfgang Amadeus Mozart (1756-1791). Los siguientes cálculos demuestran la validez de este enunciado. *a*) Calcule el número total de moléculas en la atmósfera. (*Sugerencia*: utilice el resultado del problema 5.92 y use el valor de 29.0 g/mol para la masa molar del aire.) *b*) Suponiendo que el volumen de aire de cada respiración (inhalado o exhalado) es de 500 mL, calcule el número de moléculas exhaladas en cada respiración a 37°C, que es la temperatura corporal. *c*) Si Mozart vivió exactamente 35 años, ¿cuántas moléculas exhaló en este periodo? (Una persona promedio respira 12 veces por minuto.) *d*) Calcule la fracción de moléculas en la atmósfera que fueron exhaladas por Mozart. ¿Cuántas moléculas de Mozart respiraríamos con cada inhalación de aire? *e*) Enumere tres suposiciones importantes en estos cálculos.

5.133 Tomando en cuenta la figura 5.21 explique lo siguiente: *a*) ¿Por qué las curvas caen por debajo de la línea horizontal que representa a un gas ideal, a presiones bajas y por qué ascienden por encima de la línea horizontal a presiones al-

tas? *b*) ¿Por qué todas las curvas coinciden en 1 a presiones muy bajas? *c*) Cada curva presenta una intersección con la línea horizontal, que es la que representa a un gas ideal. ¿Esto significa que en ese punto el gas tiene un comportamiento ideal?

5.134 Calcule la distancia (en nanómetros) entre las moléculas de vapor de agua a 100°C y 1.0 atm. Suponga un comportamiento ideal. Repita el cálculo para el agua líquida a 100°C, si la densidad del agua a esa temperatura es 0.96 g/cm^3. Comente los resultados obtenidos. (Suponga que las moléculas de agua son esferas con un diámetro de 0.3 nm.) (*Sugerencia*: Calcule primero la densidad de las moléculas de agua. Luego, convierta esta densidad a densidad lineal, es decir, el número de moléculas en una dirección.)

5.135 ¿Cuál de los gases nobles no tiene un comportamiento ideal en ninguna circunstancia? ¿Por qué?

Respuestas a los ejercicios

5.1 0.986 atm. **5.2** 39.3 kPa. **5.3** 4.46 3 10^3 mmHg. **5.4** 192 K, o −81°C. **5.5** 9.29 L. **5.6** 30.6 L. **5.7** 2.6 atm. **5.8** 0.68 atm. **5.9** 13.1 g/L. **5.10** 44.1 g/mol. **5.11** B_2H_6. **5.12** 96.9 L. **5.13** 4.75 L. **5.14** 0.338 *M*. **5.15** CH_4: 1.29 atm; C_2H_6: 0.0657 atm; C_3H_8: 0.0181 atm. **5.16** 0.0653 g. **5.17** 321 m/s. **5.18** 30.0 atm; 45.5 atm utilizando la ecuación de un gas ideal.



Misterio químico

Sin oxígeno[12]

En septiembre de 1991, cuatro hombres y mujeres entraron a la burbuja de vidrio más grande del mundo, conocida como Biosfera II, para probar la idea de que los humanos podrían diseñar y construir un ecosistema totalmente integrado, un modelo para hacer una futura colonia en otro planeta. La Biosfera II (la Tierra se considera la Biosfera I) era un mundo completo en miniatura de 3 acres: con una selva, una sabana, un pantano, un desierto y una granja para trabajar, que se proyectó para ser autosuficiente. Este experimento único se prolongó durante 2 o 3 años, pero poco después hubo indicios de que el proyecto peligraba.

Al poco tiempo de que la burbuja se selló, los sensores dentro del inmueble mostraron que la concentración de oxígeno en la atmósfera de la Biosfera II había caído de su nivel inicial de 21% (en volumen), mientras que la cantidad de dióxido de carbono había aumentado desde un nivel de 0.035% (en volumen), o 350 ppm (partes por millón). En forma alarmante, el nivel de oxígeno continuó cayendo a una velocidad de casi 0.5% por mes y el nivel de dióxido de carbono se mantuvo en aumento, forzando al equipo a encender los limpiadores químicos eléctricos, similares a los de los submarinos, para eliminar parte del exceso de CO_2. En forma gradual, el nivel de CO_2 se estabilizó alrededor de 4 000 ppm, que es elevado, pero no peligroso. Sin embargo, la pérdida de oxígeno no cesó. Por enero de 1993, luego de 16 meses de experimento, la concentración de oxígeno había caído a 14%, equivalente a la concentración de O_2 en el aire a una altitud de 4 360 metros (14 300 ft). El equipo empezó a tener problemas para realizar tareas normales. Por su seguridad, fue necesario bombear oxígeno puro en la Biosfera II.

Con todas las plantas presentes en la Biosfera II, la producción de oxígeno debería haber sido mayor como consecuencia de la fotosíntesis. ¿Por qué descendió la concentración de oxígeno a un nivel tan bajo? Una pequeña parte de la pérdida se atribuyó al singular clima nublado que retardó el crecimiento de las plantas. La posibilidad de que el hierro del suelo había reaccionado con el oxígeno para formar óxido de hierro(III), o herrumbre, se descartó por falta de evidencia, al igual que por otras explicaciones. La hipótesis más factible fue que los microbios (microorganismos) utilizaron el oxígeno para metabolizar el exceso de materia orgánica que se había añadido al suelo para favorecer el crecimiento de las plantas. Finalmente, ésta terminó siendo la causa.

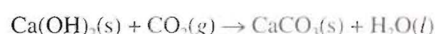
La identificación de la causa del agotamiento de oxígeno llevó a otra pregunta. El metabolismo produce dióxido de carbono. Según la cantidad de oxígeno consumido por los microbios, el nivel de CO_2 debería ser de 40 000 ppm, 10 veces más de lo que se midió. ¿Qué sucedió con el exceso de gas? Después de descartar que hubiera habido una fuga al mundo exterior y reacciones entre el CO_2 y compuestos del suelo y del agua, los científicos descubrieron que ¡el concreto del interior de la Biosfera II había consumido grandes cantidades de CO_2!

El concreto es una mezcla de arena y grava que se juntan con un agente que es una mezcla de hidratos de silicato de calcio e hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio es el ingrediente clave en el misterio del CO_2. El dióxido de carbono se filtra en la estructura porosa del concreto, enton-

[12] Adaptación hecha con el permiso de "Biosphere II: Out of Oxygen", de Joe Alper, CHEM MATTERS, febrero, 1995, p.8. American Chemical Society.



ces reacciona con el hidróxido de calcio para formar carbonato de calcio y agua:



$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

En condiciones normales, esta reacción se produce lentamente, pero las concentraciones de CO_2 en la Biosfera II eran demasiado elevadas, así que la reacción se produjo mucho más rápido. De hecho, en sólo dos años, el $CaCO_3$ se había acumulado a una profundidad de más de 2 cm en el concreto de la Biosfera II. Unos 10 000 m^2 de concreto expuesto habían ocultado una cantidad de 500 000 a 1 500 000 moles de CO_2.

El agua producida en la reacción entre el $Ca(OH)_2$ y el CO_2 ocasionó otro problema: el CO_2 también reacciona con agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3), y los iones de hidrógeno producidos por el ácido promueven la corrosión de las barras de hierro reforzado del concreto, debilitando su estructura. Esta situación se controló adecuadamente al pintar toda la superficie de concreto con una capa impermeable.



Vegetación en la Biosfera II.

Al mismo tiempo, el agotamiento del oxígeno (y también el aumento del dióxido de carbono) se hizo más lento, quizás porque ahora había menos materia orgánica en los suelos y también porque la nueva iluminación en las áreas de agricultura había estimulado la fotosíntesis. El proyecto se terminó prematuramente y, en 1996, las instalaciones fueron transformadas en un centro de educación e investigación.

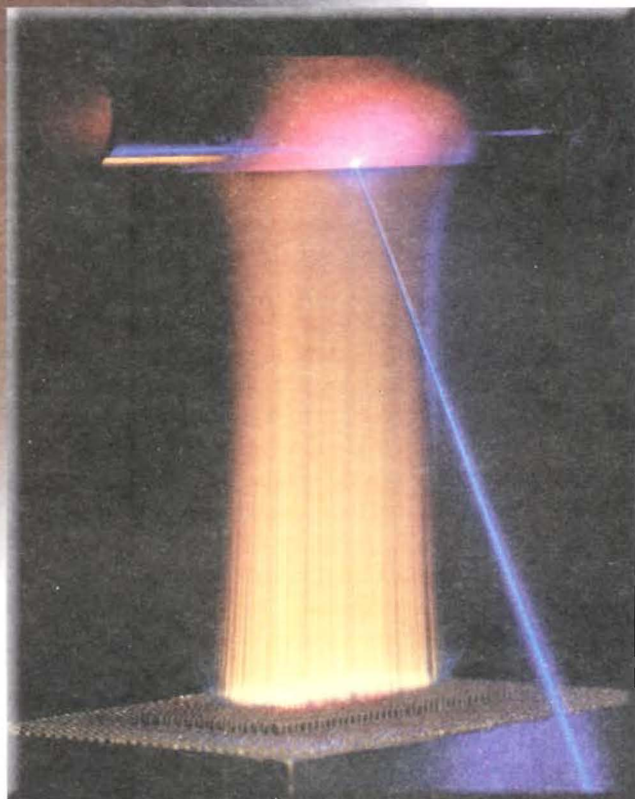
El experimento de la Biosfera II es un proyecto interesante del cual se puede aprender bastante acerca de la Tierra y sus habitantes. Aparte de todo, ha mostrado qué tan complejos son los ecosistemas de la Tierra y qué difícil es recrear a la naturaleza, incluso en pequeña escala.

Pistas químicas

1. ¿Qué disolución usaría en un limpiador químico para remover el dióxido de carbono?
2. La fotosíntesis convierte el dióxido de carbono y el agua en carbohidratos y oxígeno gaseoso, mientras que el metabolismo es el proceso por el cual los carbohidratos reaccionan con el oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. Utilizando glucosa ($C_6H_{12}O_6$) para representar a los carbohidratos, escriba las ecuaciones para estos dos procesos.
3. ¿Por qué la difusión del O_2 de la Biosfera II al mundo exterior no se consideró como una posible causa del agotamiento de oxígeno?
4. El ácido carbónico es un ácido diprótico. Escriba las ecuaciones para las etapas de ionización del ácido en agua.
5. ¿Cuáles son los factores que se deben considerar en la elección de un planeta en el cual se pudiera construir una estructura como la Biosfera II?

CAPÍTULO 6

Termoquímica



El análisis de las partículas que se forman por la combustión de metano en una flama, se lleva a cabo con un rayo láser visible.

Introducción

Todas las reacciones químicas obedecen a dos leyes fundamentales: la ley de la conservación de la masa y la ley de la conservación de la energía. En el capítulo 3 se estudiaron las relaciones de masa entre reactivos y productos; en el presente capítulo se analizarán los cambios energéticos que acompañan a las reacciones químicas.

6.1 La naturaleza de la energía y los tipos de energía

"Energía" es un término bastante utilizado a pesar de que representa un concepto muy abstracto. Por ejemplo, cuando alguien se siente cansado, se suele decir que no tiene *energía*; es común leer sobre la búsqueda de alternativas a fuentes de *energía* no renovables. A diferencia de la materia, la energía se reconoce por sus efectos. No puede verse, tocarse, olerse o pesarse.

La ***energía*** generalmente se define como *la capacidad para efectuar un trabajo*. En el capítulo 5 se definió trabajo como "fuerza × distancia", pero más adelante se verá que hay otros tipos de trabajo. Todas las formas de energía son capaces de efectuar un trabajo (es decir, ejercer una fuerza a lo largo de una distancia), pero no todas ellas tienen la misma importancia para la química. Por ejemplo, es posible aprovechar la energía contenida en las olas para realizar un trabajo útil, pero es mínima la relación entre la química y las olas. Los químicos definen ***trabajo*** como *el cambio de energía que resulta de un proceso*. La energía cinética, energía producida por un objeto en movimiento, es una de las formas de energía que para los químicos tiene un gran interés. Otras son energía radiante, energía térmica, energía química y energía potencial.

En el capítulo 5 se introdujo la energía cinética.

La ***energía radiante***, o *energía solar, proviene del Sol* y es la principal fuente de energía de la Tierra. La energía solar calienta la atmósfera y la superficie terrestre, estimula el crecimiento de la vegetación a través de un proceso conocido como fotosíntesis, e influye sobre los patrones globales del clima.

La ***energía térmica*** es *la energía asociada con el movimiento aleatorio de los átomos y las moléculas*. En general, la energía térmica se calcula a partir de mediciones de temperatura. Cuanto más vigoroso sea el movimiento de los átomos y de las moléculas en una muestra de materia, estará más caliente y su energía térmica será mayor. Sin embargo, es necesario distinguir con claridad entre energía térmica y temperatura. Una taza de café a 70°C tiene mayor temperatura que una tina llena con agua caliente a 40°C, pero en la tina se almacena mucha más energía térmica porque tiene un volumen y una masa mucho mayor que la taza de café, y por tanto más moléculas de agua y mayor movimiento molecular.

La ***energía química*** es *una forma de energía que se almacena en las unidades estructurales de las sustancias*; esta cantidad se determina por el tipo y arreglo de los átomos que constituyen cada sustancia. Cuando las sustancias participan en una reacción química, la energía química se libera, almacena o se convierte en otras formas de energía.

La ***energía potencial*** es *la energía disponible en función de la posición de un objeto*. Por ejemplo, debido a su altitud, una piedra en la cima de una colina tiene mayor energía potencial y al caer en el agua salpicará más que una piedra semejante que se encuentre en la parte baja de la colina. La energía química se considera como un tipo de energía potencial porque se relaciona con la posición relativa y el arreglo de los átomos en una sustancia determinada.

Todas las formas de energía se pueden convertir (al menos, en principio) unas en otras. Cuando se está bajo la luz solar se siente calor porque, en la piel, la energía radiante se convierte en *energía térmica*. Cuando se hace ejercicio, la energía química almacenada en el cuerpo se utiliza para producir energía cinética. Cuando una pelota empieza a rodar cuesta abajo, su energía potencial se transforma en energía cinética. Sin duda, existen muchos otros ejemplos. Los científicos han concluido que, aun cuando la energía se presenta en diferentes formas interconvertibles entre sí, ésta no se destruye ni se crea. Cuando desaparece una forma de energía debe aparecer otra (de igual magnitud), y viceversa. Este principio se resume en la ***ley de la conservación de la energía***: *la energía total del universo permanece constante.*



Conforme el agua cae hacia la presa, su energía potencial se convierte en energía cinética. El uso de esta energía para generar electricidad se denomina energía hidroeléctrica.

6.2 Cambios de energía en las reacciones químicas

A menudo los cambios de energía que ocurren durante las reacciones químicas tienen tanto interés práctico como las relaciones de masa estudiadas en el capítulo 3. Por ejem-

plo, las reacciones de combustión que utilizan energéticos, como el gas natural y el petróleo, se llevan a cabo en la vida diaria más por la energía térmica que liberan que por sus productos, que son agua y dióxido de carbono.

Casi todas las reacciones químicas absorben o producen (liberan) energía, por lo general en forma de calor. Es importante entender la diferencia entre energía térmica y calor. El ***calor*** es *la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas.* Con frecuencia se habla del "flujo de calor" desde un objeto caliente hacia uno frío. A pesar de que el término "calor" por sí mismo implica transferencia de energía, generalmente se habla de "calor absorbido" o "calor liberado" para describir los cambios de energía que ocurren durante un proceso. La ***termoquímica*** es *el estudio de los cambios de calor en las reacciones químicas.*

Para analizar los cambios de energía asociados con las reacciones químicas, primero es necesario definir el ***sistema*** o *la parte específica del universo que es de interés.* Para los químicos, los sistemas por lo general incluyen las sustancias que están implicadas en los cambios químicos y físicos. Por ejemplo, suponga un experimento de neutralización ácido-base, en el que el sistema es un recipiente que contiene 50 mL de HCl al cual se agregan 50 mL de NaOH. Los ***alrededores*** son *el resto del universo externo al sistema.*

Hay tres tipos de sistemas. Un ***sistema abierto*** *puede intercambiar masa y energía, generalmente en forma de calor, con sus alrededores.* Por ejemplo, imagine un sistema abierto formado por una cantidad de agua en un recipiente abierto, como se muestra en la figura 6.1*a*). Si se cierra el recipiente, como se muestra en la figura 6.1*b*), de tal manera que el vapor de agua no se escape o condense en el recipiente, se crea un ***sistema cerrado***, el cual *permite la transferencia de energía (calor) pero no de masa.* Al colocar el agua en un recipiente totalmente aislado, es posible construir un ***sistema aislado***, que *impide la transferencia de masa o energía*, como se muestra en la figura 6.1*c*).

La combustión de hidrógeno gaseoso con oxígeno es una de las muchas reacciones químicas que liberan una gran cantidad de energía (figura 6.2):



$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + \text{energía}$$

En este caso, la mezcla de reacción (las moléculas de hidrógeno, oxígeno y agua) se considera como el *sistema*, y el resto del universo, como los *alrededores*. Debido a que la energía no se crea ni se destruye, cualquier pérdida de energía por el sistema la deben ganar los alrededores. Así, el calor generado por el proceso de combustión se transfiere del sistema a sus alrededores. Esta reacción es un ejemplo de un ***proceso exotérmico***, que es *cualquier proceso que cede calor*, es decir, que *transfiere energía térmica hacia los alrededores*. En la figura 6.3*a*) se muestra el cambio de energía de la combustión del hidrógeno gaseoso.

Exo- proviene del griego que significa "afuera", mientras que *endo-* significa "adentro".

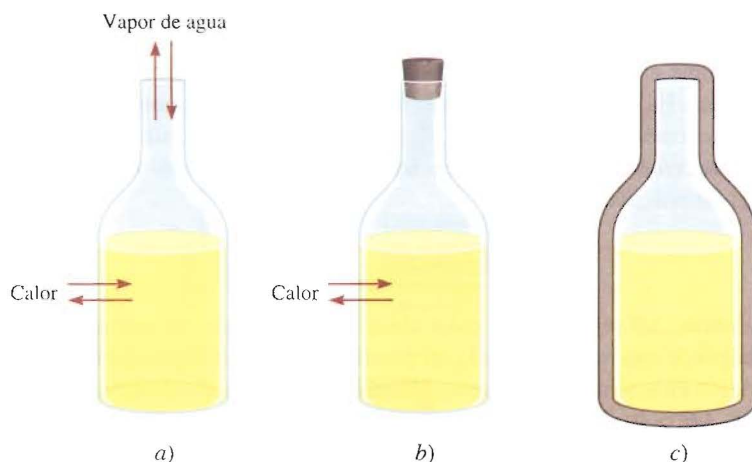


FIGURA 6.1 *Representación de tres sistemas de agua en un recipiente: a) un sistema abierto, que permite el intercambio de energía y masa con los alrededores; b) un sistema cerrado, que permite el intercambio de energía pero no de masa, y c) un sistema aislado, que no permite el intercambio de energía ni de masa (aquí el recipiente está encerrado en una cubierta al vacío).*



FIGURA 6.2 *El desastre del Hindenburg. Esta aeronave alemana, llena con hidrógeno gaseoso, fue destruida por un espectacular incendio en Lakehurst, Nueva Jersey, en 1937.*

Considere ahora otra reacción, la descomposición del óxido de mercurio(II) (HgO) a altas temperaturas:



$$\text{energía} + 2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$$



Al calentar el HgO se descompone y forma Hg y O_2.

Esta reacción es un ejemplo de un ***proceso endotérmico***, *en el cual los alrededores deben suministrar calor al sistema* (es decir, al HgO) [figura 6.3*b*)].

En la figura 6.3 se puede observar que en las reacciones exotérmicas, la energía total de los productos es menor que la energía total de los reactivos. La diferencia es el calor suministrado por el sistema a los alrededores. En las reacciones endotérmicas ocurre exactamente lo contrario. Aquí, la diferencia entre la energía de los productos y la energía de los reactivos es igual al calor suministrado por los alrededores al sistema.

6.3 Entalpía

La mayoría de los cambios físicos y químicos, incluyendo los que tienen lugar en los sistemas vivos, ocurren en las condiciones de presión constante de la atmósfera. En el laboratorio, por ejemplo, las reacciones por lo general se realizan en vasos de precipitados, matraces o tubos de ensayo, que permanecen abiertos a los alrededores y por tanto, su presión aproximada es de una atmósfera (1 atm). Para medir el calor absorbido o liberado por un sistema durante un proceso a presión constante, los químicos utilizan una propiedad llamada ***entalpía***, que se representa por el símbolo H y se define como $E + PV$. La entalpía es una propiedad extensiva; su magnitud depende de la cantidad de materia presente. Es imposible determinar la entalpía de una sustancia, y lo que se mide en realidad es el *cambio* de entalpía ΔH. (La letra griega *delta*, Δ, simboliza cambio.) La ***entalpía de reacción, ΔH***, es *la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos*:

En este texto se utiliza Δ como significado de final–inicial.

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos}) \tag{6.1}$$

En otras palabras, ΔH representa el calor absorbido o liberado durante una reacción.

La entalpía de una reacción puede ser positiva o negativa, dependiendo del proceso. Para un proceso endotérmico (el sistema absorbe calor de los alrededores), ΔH es positivo (es decir, $\Delta H > 0$). Para un proceso exotérmico (el sistema libera calor hacia los alrededores), ΔH es negativo (es decir, $\Delta H < 0$).

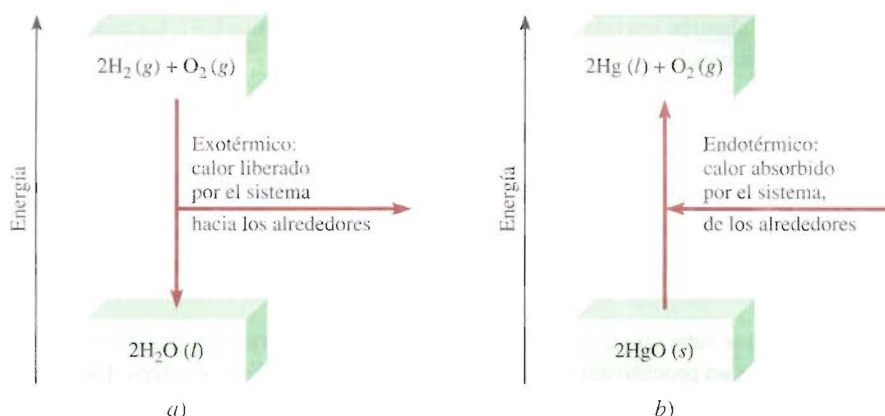


FIGURA 6.3 *a) Un proceso exotérmico. b) Un proceso endotérmico. Las escalas en la parte a) y b) no son las mismas; es decir, el calor liberado en la formación de H_2O a partir de H_2 y O_2 no es igual al calor absorbido en la descomposición de HgO.*

Una analogía del cambio de entalpía es el cambio en el capital de una cuenta bancaria. Suponga que el capital inicial es $100. Después de una transacción (de depósito o de retiro), el cambio en el capital bancario ΔX, está dado por

$$\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$$

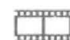
en donde X representa el capital bancario. Si se depositan $40 en la cuenta, entonces ΔX = $140 – $100 = $40. Esto corresponde a una reacción endotérmica. (El capital aumenta de la misma forma que la entalpía del sistema.) Por otra parte, un retiro de $60 significa que ΔX = $40 – $100 = – $60. El signo negativo de ΔX significa que ha disminuido el capital. De igual forma, un valor negativo de ΔH significa una disminución en la entalpía del sistema como resultado de un proceso exotérmico. La diferencia entre esta analogía y la ecuación (6.1) radica en que, mientras que siempre se conoce el capital bancario exacto, no hay forma de conocer la entalpía individual de productos y reactivos. En la práctica, solamente es posible medir la diferencia de sus valores.

Esta analogía supone que no se sobregirará en la cuenta bancaria. La entalpía de una sustancia *no puede* ser negativa.

Ahora se aplica la idea de los cambios de entalpía a dos procesos comunes, el primero implica un cambio físico y el segundo, un cambio químico.

Ecuaciones termoquímicas

A 0°C y 1 atm de presión, el hielo se funde para formar agua líquida. Las mediciones han demostrado que por cada mol de hielo que se convierte en agua líquida bajo dichas condiciones, el sistema (hielo) absorbe 6.01 kilojoules (kJ) de energía. Debido a que el valor de ΔH es positivo, se trata de un proceso endotérmico, como es de esperarse para


Transferencia de calor

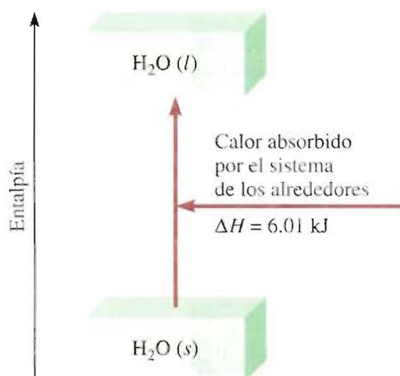


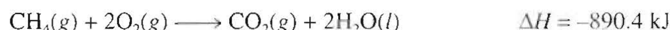
FIGURA 6.4 *La fusión de 1 mol de hielo a 0°C (un proceso endotérmico) provoca un aumento en la entalpia del sistema de 6.01 kJ.*

un cambio que absorbe energía, como la fusión del hielo (figura 6.4). La ecuación para este cambio físico es



$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6.01 \text{ kJ}$$

Como otro ejemplo, considere la combustión del metano (CH_4), el principal componente del gas natural:



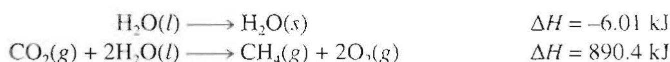
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.4 \text{ kJ}$$

Por experiencia se sabe que la combustión del gas natural libera calor hacia los alrededores, por lo que es un proceso exotérmico y ΔH debe tener un valor negativo. Este cambio de entalpía se representa en la figura 6.5.

Las ecuaciones que representan la fusión del hielo y la combustión del metano son ejemplos de ***ecuaciones termoquímicas***, que *muestran tanto los cambios de entalpía como las relaciones de masa*. La siguiente guía es de utilidad para escribir e interpretar las ecuaciones termoquímicas:



- Los coeficientes estequiométricos siempre se refieren al número de moles de una sustancia. Así, la ecuación para la fusión del hielo se puede "leer" como sigue: Cuando se forma 1 mol de agua líquida a partir de 1 mol de hielo a 0°C, el cambio de entalpía es de 6.01 kJ. La ecuación de la combustión del metano se interpreta así: Cuando 1 mol de metano gaseoso reacciona con 2 moles de oxígeno gaseoso para formar 1 mol de dióxido de carbono gaseoso y 2 moles de agua líquida, el cambio de entalpía es de –890.4 kJ.
- Cuando se invierte una ecuación, se cambian los papeles de reactivos y productos. Como consecuencia, la magnitud de ΔH para la ecuación se mantiene igual, pero cambia el signo. Por ejemplo, si una reacción consume energía térmica de sus alrededores (es decir, es endotérmica), entonces la reacción inversa debe liberar energía térmica hacia sus alrededores (es decir, debe ser exotérmica) y la expresión del cambio de entalpía también debe cambiar su signo. Así, al invertir la fusión del hielo y la combustión del metano, las ecuaciones termoquímicas son



$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H = -6.01 \text{ kJ}$$
$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \qquad \Delta H = 890.4 \text{ kJ}$$

y lo que era un proceso endotérmico se convierte en un proceso exotérmico, y viceversa.

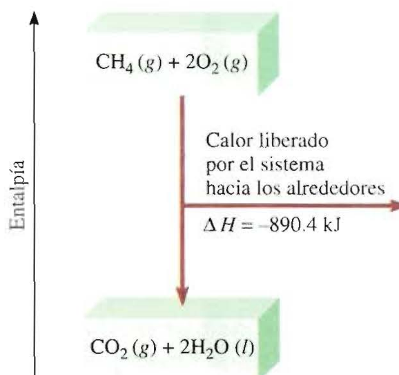


FIGURA 6.5 *La combustión de 1 mol de metano en oxígeno gaseoso (un proceso exotérmico) provoca una disminución en la entalpía del sistema de 890.4 kJ.*

- Si se multiplican ambos lados de una ecuación termoquímica por un factor n, entonces ΔH debe también cambiar por el mismo factor. Así, en la fusión del hielo, si $n = 2$, entonces

Recuerde que H es una propiedad extensiva.



$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = 2(6.01 \text{ kJ}) = 12.0 \text{ kJ}$$

- Cuando se escriben ecuaciones termoquímicas, siempre se debe especificar el estado físico de todos los reactivos y productos, porque esto ayuda a determinar el cambio real de entalpía. Por ejemplo, en la ecuación para la combustión del metano, si se obtuviera como producto vapor de agua en lugar de agua líquida,



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -802.4 \text{ kJ}$$

el cambio de entalpía sería –802.4 kJ en lugar de –890.4 kJ porque se necesitan 88.0 kJ para convertir 2 moles de agua líquida en vapor de agua; es decir,



$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H = 88.0 \text{ kJ}$$

Ejemplo 6.1 Según la ecuación termoquímica



$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow SO_3(g) \qquad \Delta H = -99.1 \text{ kJ}$$

calcule el calor liberado cuando 74.6 g de SO_2 (masa molar = 64.07 g/mol) se convierten en SO_3.

Razonamiento y solución La ecuación termoquímica muestra que por cada mol de SO_2 que se quema, se liberan 99.1 kJ de calor (observe el signo negativo de ΔH). Es necesario convertir 74.6 g de SO_2 en número de moles y calcular el calor producido de la siguiente manera

$$74.6 \cancel{\text{g } SO_2} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } SO_2}}{64.07 \cancel{\text{g } SO_2}} \times \frac{-99.1 \text{ kJ}}{1 \cancel{\text{mol } SO_2}} = -115 \text{ kJ}$$

Problemas semejantes: 6.42, 6.43.

Ejercicio Calcule el calor liberado cuando se queman 266 g de fósforo blanco (P_4) en aire, de acuerdo con la ecuación



$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \qquad \Delta H = -3\,013 \text{ kJ}$$

6.4 Calorimetría

En el laboratorio, los cambios de calor de los procesos físicos y químicos se miden con un *calorímetro*, recipiente cerrado diseñado específicamente para este propósito. El estudio de la ***calorimetría***, *la medición de los cambios de calor*, depende de la comprensión de los conceptos de calor específico y capacidad calorífica, por lo cual se consideran en primer término.

Calor específico y capacidad calorífica

El ***calor específico (s)*** de una sustancia es *la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia.* La ***capacidad***

calorífica (C) de una sustancia es *la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de una determinada cantidad de la sustancia.* El calor específico es una propiedad intensiva, mientras que la capacidad calorífica es una propiedad extensiva. La relación entre capacidad calorífica y calor específico de una sustancia es

$$C = ms \tag{6.2}$$

El punto que aparece entre la *g* y °C es para recordar que tanto *g* como °C están en el denominador.

donde m es la masa de la sustancia en gramos. Por ejemplo, el calor específico del agua es 4.184 J/g · °C, y la capacidad calorífica de 60.0 g de agua es

$$(60.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C}) = 251 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

Tabla 6.1 Calor específico de algunas sustancias comunes

Sustancia	Calor específico (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C(grafito)	0.720
C(diamante)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H2O	4.184
C_2H_5OH (etanol)	2.46

Observe que las unidades del calor específico son J/g · °C , mientras que las unidades de la capacidad calorífica son J/°C. En la tabla 6.1 se muestra el calor específico de algunas sustancias comunes.

Si se conoce el calor específico y la cantidad de una sustancia, entonces el cambio en la temperatura de la muestra (Δt) indicará la cantidad de calor (q) que se ha absorbido o liberado en un proceso en particular. La ecuación para calcular el cambio de calor está dada por

$$q = ms\Delta t \tag{6.3}$$

$$q = C\Delta t \tag{6.4}$$

donde m es la masa de la muestra y Δt es el cambio de la temperatura:

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

El convenio para el signo de q es igual que para el cambio de entalpía; q es positivo para procesos endotérmicos, y negativo para procesos exotérmicos.

En el ejemplo 6.2 se muestra el uso de la ecuación (6.3).

Ejemplo 6.2 Una muestra de 466 g de agua se calienta desde 8.50°C hasta 74.60°C. Calcule la cantidad de calor absorbido por el agua.

Razonamiento y solución Utilizando la masa, el calor específico del agua y el cambio en la temperatura en la ecuación (6.3), el cambio de calor se calcula de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} q &= ms\Delta t \\ &= (466 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(74.60^\circ\text{C} - 8.50^\circ\text{C}) \\ &= 1.29 \times 10^5 \text{ J} \\ &= 129 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Problemas semejantes: 6.18, 6.19.

Ejercicio Una barra de hierro cuya masa es de 869 g se enfría de 94 a 5°C. Calcule la cantidad de calor liberada (en kilojoules) por el metal.

Calorimetría a volumen constante

El calor de combustión generalmente se mide colocando una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, llamado *bomba calorimétrica a volumen constante*,

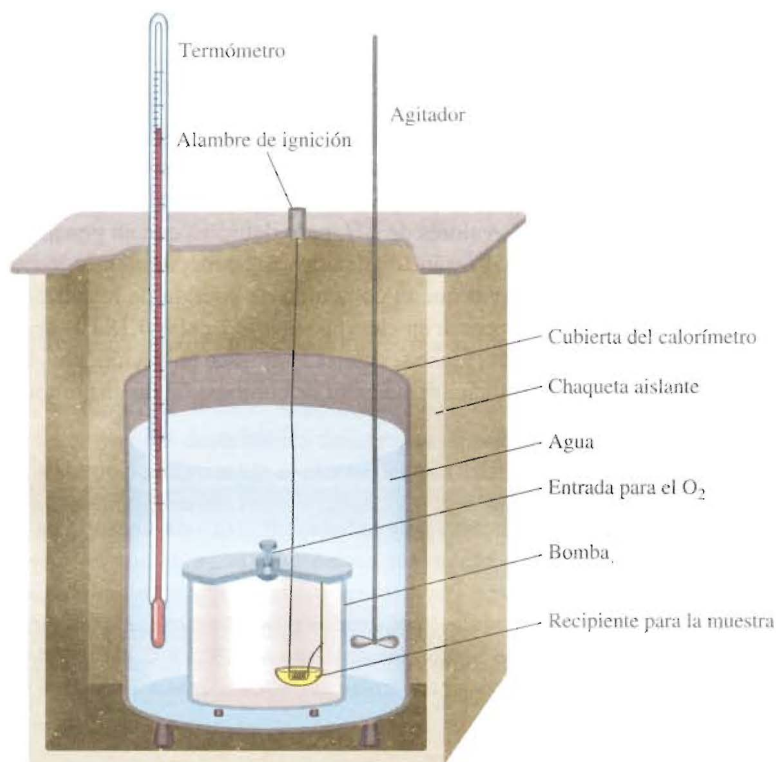


FIGURA 6.6 *Bomba calorimétrica a volumen constante. El calorímetro se llena con oxígeno gaseoso antes de colocarse en la cubeta. La muestra se enciende eléctricamente y el calor producido por la reacción se determina con exactitud midiendo el aumento de temperatura en una cantidad conocida del agua que lo rodea.*

que se llena con oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua, como se muestra en la figura 6.6. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción de combustión se calcula con exactitud registrando el aumento en la temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se dice que la bomba calorimétrica y el agua en la cual se sumerge, constituyen un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, se tiene que

"Volumen constante" se refiere al volumen del recipiente, que no cambia durante la reacción. Observe que el recipiente permanece intacto después de las mediciones. El término "bomba calorimétrica" denota la naturaleza explosiva de la reacción (en pequeña escala) en presencia de exceso de oxígeno gaseoso.

$$\begin{aligned} q_{sistema} &= q_{agua} + q_{bomba} + q_{reacción} \\ &= 0 \end{aligned} \qquad (6.5)$$

donde q_{agua}, q_{bomba} y $q_{reacción}$ son los cambios de calor del agua, de la bomba y de la reacción, respectivamente. Así

$$q_{reacción} = -(q_{agua} + q_{bomba}) \qquad (6.6)$$

La cantidad q_{agua} se obtiene por

$$q = ms\ \Delta$$
$$q_{agua} = (m_{agua})(4.184\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C})\Delta t$$

El producto de la masa de la bomba por su calor específico es la capacidad calorífica de la bomba, que permanece constante para todos los experimentos efectuados en dicha bomba calorimétrica:

$$C_{bomba} = m_{bomba} \times s_{bomba}$$

De aquí

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{bomba}}\Delta t$$

Como en una bomba calorimétrica, las reacciones ocurren en condiciones de volumen constante y no de presión constante, los cambios de calor *no* corresponden al cambio de entalpía ΔH (véase sección 6.3). Es posible corregir los cambios de calor medidos de forma que correspondan a los valores de ΔH, pero debido a que en general la corrección es muy pequeña, no se analizarán los detalles del procedimiento de corrección. Finalmente, es interesante observar que el contenido de energía de los alimentos y los energéticos (generalmente se expresan en calorías, donde 1 cal = 4.184 J) se miden con calorímetros a volumen constante (véase sección La química en acción, pág. 217). En el ejemplo 6.3 se muestra la determinación del calor de combustión de un compuesto orgánico.

Ejemplo 6.3 Una muestra de 1.435 g de naftaleno ($C_{10}H_8$), una sustancia de olor penetrante que se utiliza en los repelentes contra polillas, se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se eleva de 20.17 a 25.84°C. Si la masa de agua que rodea al calorímetro es exactamente 2 000 g y la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica es 1.80 kJ/°C, calcule el calor de combustión del naftaleno sobre una base molar; es decir, encuentre el calor de combustión molar.

Razonamiento y solución Como se trata de un sistema aislado, el calor generado por la combustión debe ser igual al calor ganado por el agua y el calorímetro. Primero se calculan los cambios de calor para el agua y para el calorímetro, utilizando la ecuación (6.3).

$$\begin{aligned} q &= ms\Delta t \\ q_{\text{agua}} &= (2\,000\text{ g})(4.184\text{ J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(25.84^\circ\text{C} - 20.17^\circ\text{C}) \\ &= 4.74 \times 10^4\text{ J} \\ q_{\text{bomba}} &= (1.80 \times 10^3\text{ J/}^\circ\text{C})(25.84^\circ\text{C} - 20.17^\circ\text{C}) \\ &= 1.02 \times 10^4\text{ J} \end{aligned}$$

(Observe que se cambió 1.80 kJ/°C por 1.80×10^3 J/°C.) A continuación, utilizando la ecuación (6.6), se escribe

$$\begin{aligned} q_{\text{reacción}} &= -(4.74 \times 10^4\text{ J} + 1.02 \times 10^4\text{ J}) \\ &= -5.76 \times 10^4\text{ J} \end{aligned}$$

La masa molar del naftaleno es 128.2 g, por lo que el calor de combustión de 1 mol de naftaleno es

$$\begin{aligned} \text{calor molar de combustión} &= \frac{-5.76 \times 10^4\text{ J}}{1.435\text{ g } C_{10}H_8} \times \frac{128.2\text{ g } C_{10}H_8}{1\text{ mol } C_{10}H_8} \\ &= -5.15 \times 10^6\text{ J/mol} \\ &= -5.15 \times 10^3\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Problema similar: 6.21.

Ejercicio Una muestra de 1.922 g de metanol (CH_3OH) se quemó en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se elevó 4.20°C. Si la cantidad de agua que rodea al calorímetro es exactamente 2 000 g y la capacidad calorífica del calorímetro es 2.02 kJ/°C, calcule el calor molar de combustión del metanol.

Finalmente, se observa que la capacidad calorífica de una bomba calorimétrica se determina quemando por lo general un compuesto del que se conoce con exactitud el valor del calor de combustión. A partir de la masa del compuesto y del incremento de la temperatura, es posible calcular la capacidad calorífica del calorímetro (véase problema 6.94).

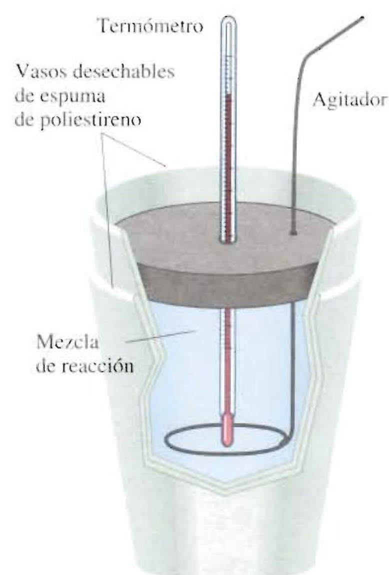


FIGURA 6.7 *Calorímetro a presión constante, construido con dos vasos desechables de espuma de poliestireno. El vaso exterior sirve para aislar la mezcla de reacción de sus alrededores. Se mezclan cuidadosamente en el calorímetro volúmenes conocidos de las dos disoluciones que contienen los reactivos a la misma temperatura. El calor producido o absorbido por la reacción se determina midiendo el cambio en la temperatura.*

Calorimetría a presión constante

Un dispositivo más sencillo que el calorímetro a volumen constante, utilizado para determinar los cambios de calor en reacciones diferentes a la combustión, es el calorímetro a presión constante. De manera simple, un calorímetro a presión constante se puede construir con dos vasos desechables de espuma de poliestireno, como se muestra en la figura 6.7. Este dispositivo mide el efecto del calor de una gran cantidad de reacciones, como neutralizaciones ácido-base y calores de disolución y dilución. Debido a que la presión es constante, el cambio de calor para el proceso ($q_{reacción}$) es igual al cambio de entalpía (ΔH). Las mediciones son semejantes a las efectuadas en el calorímetro a volumen constante —es necesario conocer la capacidad calorífica del calorímetro, así como el cambio de temperatura de la disolución—. En la tabla 6.2 se muestran algunas reacciones estudiadas con el calorímetro a presión constante.

Como se muestra en el siguiente ejemplo, es posible estudiar el calor de las reacciones ácido-base utilizando un calorímetro a presión constante.

Ejemplo 6.4 Una muestra de 1.00×10^2 mL de HCl 0.500 *M* se mezcla con 1.00×10^2 mL de NaOH 0.500 *M* en un calorímetro a presión constante que tiene una capacidad calorífica de 335 J/°C. La temperatura inicial de las disoluciones de HCl y NaOH es la misma, 22.50°C, y la temperatura final de la mezcla es 24.90°C. Calcule el cambio de calor de la reacción de neutralización



$$NaOH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

Suponga que la densidad y el calor específico de las disoluciones es igual que para el agua (1.00 g/mL y 4.184 J/g · °C, respectivamente).

Razonamiento y solución Como el calorímetro está bien aislado, se supone que no hay pérdida de calor hacia los alrededores. Por tanto, se puede escribir

$$\begin{aligned} q_{sistema} &= q_{disolución} + q_{calorímetro} + q_{reacción} \\ &= 0 \end{aligned}$$

Tabla 6.2 Calor de algunas reacciones comunes, medido a presión constante

Tipo de reacción	Ejemplo	ΔH (kJ)
Calor de neutralización	$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$	−56.2
Calor de ionización	$H_2O(l) \longrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$	56.2
Calor de fusión	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$	6.01
Calor de evaporación	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$	44.0*
Calor de reacción	$MgCl_2(s) + 2Na(l) \longrightarrow 2NaCl(s) + Mg(s)$	−180.2

*Medido a 25°C. A 100°C, el valor es 40.79 kJ.

o

$$q_{\text{reacción}} = -(q_{\text{disolución}} + q_{\text{calorímetro}})$$

Debido a que la densidad de la disolución es 1.00 g/mL, la masa de 100 mL de la disolución es 100 g. Así

$$q_{\text{disolución}} = (1.00 \times 10^2 \text{g} + 1.00 \times 10^2 \text{g})(4.184 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(24.90^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C})$$
$$= 2.01 \times 10^3$$
$$q_{\text{calorímetro}} = (335 \text{ J/}^\circ\text{C})(24.90^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C})$$
$$= 804 \text{ J}$$

A continuación se escribe

$$q_{\text{reacción}} = -(2.01 \times 10^3 \text{ J} + 804 \text{ J})$$
$$= -2.81 \times 10^3 \text{ J}$$
$$= -2.81 \text{ kJ}$$

A partir de las molaridades dadas, se sabe que hay 0.0500 mol de HCl en 1.00×10^2 g de la disolución de HCl y 0.0500 mol de NaOH en 1.00×10^2 g de la disolución de NaOH. Por tanto, cuando reacciona 1.00 mol de HCl con 1.00 mol de NaOH, el calor de neutralización es

$$\text{calor de neutralización} = \frac{-2.81 \text{ kJ}}{0.0500 \text{ mol}} = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

Problema similar: 6.22.

Comentario Debido a que la reacción se efectúa a presión constante, el calor liberado es igual al cambio de entalpía.

Ejercicio Una muestra de 4.00×10^2 mL de HNO_3 0.600 *M* se mezcla con 4.00×10^2 mL de $Ba(OH)_2$ 0.300 *M* en un calorímetro a presión constante, que tiene una capacidad calorífica de 387 J/°C. La temperatura inicial de ambas disoluciones es la misma, 18.88°C. ¿Cuál será la temperatura final de la disolución? (Utilice el resultado del ejemplo 6.4 para el cálculo.)

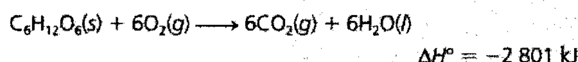
6.5 Entalpía estándar de formación y reacción

Hasta ahora se ha aprendido que es posible determinar el cambio de entalpía de una reacción midiendo el calor absorbido o liberado (a presión constante). A partir de la ecuación (6.1), se observa que ΔH también se calcula si se conocen las entalpías reales de todos los reactivos y productos. Sin embargo, como ya se ha mencionado, no es posible medir el valor *absoluto* de entalpía de una sustancia. Sólo se determinan valores *relativos* con respecto a una referencia arbitraria. Esto es semejante al problema de los geógrafos que tratan de establecer la altura de montañas y valles. En lugar de desarrollar una escala de altura "absoluta" (¿probablemente basada en la distancia desde el centro de la Tierra?), de común acuerdo, todas las alturas y depresiones geográficas se expresan tomando como referencia el nivel del mar, referencia arbitraria, que se define como altura de "cero" metros o pies. De manera semejante, los químicos han acordado un punto de referencia arbitrario para la entalpía.

La química en acción

Valor energético de los alimentos y otras sustancias

La comida que se ingiere es degradada, o metabolizada, a través de una serie de pasos, por un grupo de moléculas biológicas complejas llamadas enzimas. La mayor parte de la energía liberada en cada paso se utiliza para el funcionamiento y crecimiento del organismo. Un aspecto interesante del metabolismo es que el cambio total de energía es el mismo que en el proceso de combustión. Por ejemplo, el cambio total de entalpía para la conversión de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a dióxido de carbono y agua es el mismo, ya sea que la sustancia se queme en el aire o se digiera en el cuerpo humano:



$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2\,801 \text{ kJ}$$

La diferencia importante entre el metabolismo y la combustión es que esta última generalmente es un proceso de sólo un paso, a altas temperaturas. Como consecuencia, mucha de la energía liberada durante la combustión se pierde en los alrededores.

Los alimentos tienen diferente composición y, por tanto, su contenido energético es diferente. Por lo general, el contenido energético de los alimentos se mide en calorías. La *caloría* (*cal*) es una unidad de energía que no pertenece al SI y es equivalente a 4.184 J:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

En el contexto de la nutrición, sin embargo, cuando se habla de caloría (algunas veces llamada "caloría grande") se hace referencia realmente a una *kilocaloría;* es decir,

$$1 \text{ Cal} = 1\,000 \text{ cal} = 4\,184 \text{ J}$$

Observe el uso de "C" mayúscula para indicar la "caloría grande".

La bomba calorimétrica descrita en la sección 6.4 está diseñada para medir el contenido energético o el "valor energético" de los alimentos. Los valores energéticos son, simplemente, las entalpías de combustión (véase tabla). Para poder analizar los alimentos en una bomba calorimétrica, primero deben secarse, ya que la mayoría contiene una gran cantidad de agua. Dado que por lo general no se conoce la composición de los alimentos, sus valores energéticos se expresan en términos de kJ/g en lugar de kJ/mol.

Valor energético de alimentos y de algunos combustibles comunes

Sustancia	$\Delta H_{\text{combustión}}$ (kJ/g)
Manzana	−2
Carne de res	−8
Cerveza	−1.5
Pan	−11
Mantequilla	−34
Queso	−18
Huevos	−6
Leche	−3
Papas	−3
Carbón de leña	−35
Carbón de hulla	−30
Gasolina	−34
Queroseno	−37
Gas natural	−50
Madera	−20

Información nutricional

Porción de 6 galletas (28 g)
Contenido en el paquete 11

Cantidad por porción	
Calorías 120 calorías de grasa 30	
	% de consumo diario
Grasas totales 4 g	6%
Grasas saturadas 0.5 g	4%
Grasas poliinsaturadas 0 g	
Grasas monoinsaturadas 1 g	
Colesterol 5 mg	2%
Sodio 105 mg	4%
Carbohidratos totales 20 g	7%
Fibra dietética menor que 1 gramo	2%
Azúcares 7 g	
Proteínas 2 g	

Las etiquetas de los empaques de los alimentos indican el contenido calórico de éstos.

Tabla 6.3 Entalpía estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a 25°C

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
$Ag(s)$	0	$H_2O_2(l)$	−187.6
$AgCl(s)$	−127.04	$Hg(l)$	0
$Al(s)$	0	$I_2(s)$	0
$Al_2O_3(s)$	−1 669.8	$HI(g)$	25.94
$Br_2(l)$	0	$Mg(s)$	0
$HBr(g)$	−36.2	$MgO(s)$	−601.8
C(grafito)	0	$MgCO_3(s)$	−1 112.9
C(diamante)	1.90	$N_2(g)$	0
$CO(g)$	−110.5	$NH_3(g)$	−46.3
$CO_2(g)$	−393.5	$NO(g)$	90.4
$Ca(s)$	0	$NO_2(g)$	33.85
$CaO(s)$	−635.6	$N_2O_4(g)$	9.66
$CaCO_3(s)$	−1 206.9	$N_2O(g)$	81.56
$Cl_2(g)$	0	$O(g)$	249.4
$HCl(g)$	−92.3	$O_2(g)$	0
$Cu(s)$	0	$O_3(g)$	142.2
$CuO(s)$	−155.2	S(rómbico)	0
$F_2(g)$	0	S(monoclínico)	0.30
$HF(g)$	−268.61	$SO_2(g)$	−296.1
$H(g)$	218.2	$SO_3(g)$	−395.2
$H_2(g)$	0	$H_2S(g)$	−20.15
$H_2O(g)$	−241.8	$ZnO(s)$	−347.98
$H_2O(l)$	−285.8		

El punto de referencia "nivel del mar" para todas las expresiones de entalpía recibe el nombre de ***entalpía estándar de formación*** (**ΔH_f°**), que se define como *el cambio de calor que resulta cuando se forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos a una presión de 1 atm.* Se dice que los elementos están en su ***estado estándar*** a *1 atm*, de aquí el término "entalpía estándar". El exponente "o" representa las condiciones del estado estándar (1 atm), y el subíndice "f", significa formación. A pesar de que el estado estándar no especifica una temperatura, siempre se utilizarán valores de ΔH_f° medidos a 25°C.

Recuerde, del capítulo 2, que formas diferentes de un mismo elemento se llaman alótropos.

En la tabla 6.3 se muestra la entalpía estándar de formación de algunos elementos y compuestos. (Véase el apéndice 3, para una lista más completa de valores de ΔH_f°.) Por convenio, *la entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es igual a cero.* Tomemos el oxígeno como ejemplo. El oxígeno molecular (O_2) es más estable que el ozono (O_3), la otra forma alotrópica del oxígeno, a 1 atm y 25°C. Así, se puede escribir que $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$, pero $\Delta H_f^\circ(O_3) \neq 0$. De igual manera, el grafito es una forma alotrópica del carbono más estable que el diamante a 1 atm y 25°C, por tanto ΔH_f°(C, grafito) = 0 y ΔH_f°(C, diamante) ≠ 0.

La importancia de las entalpías estándar de formación radica en que, una vez que se conocen sus valores, se puede calcular la ***entalpía estándar de reacción, $\Delta H^\circ_{reacción}$***, que se define como *la entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm.* Por ejemplo, considere la reacción hipotética



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

donde *a*, *b*, *c* y *d* son los coeficientes estequiométricos. Para esta reacción $\Delta H^\circ_{reacción}$ está dada por

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = [c\Delta H^{\circ}_{f}(\text{C}) + d\Delta H^{\circ}_{f}(\text{D})] - [a\Delta H^{\circ}_{f}(\text{A}) + b\Delta H^{\circ}_{f}(\text{B})] \qquad (6.7)$$

donde *a, b, c* y *d* están en moles. La ecuación (6.7) se puede generalizar como sigue:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \Sigma n\Delta H^{\circ}_{f}(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H^{\circ}_{f}(\text{reactivos}) \qquad (6.8)$$

donde *m* y *n* representan los coeficientes estequiométricos (en moles) de reactivos y productos, y Σ (sigma) significa "la suma de".

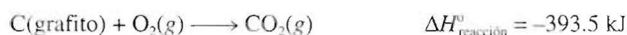
Para calcular $\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}}$ mediante la ecuación (6.7), se deben conocer los valores de ΔH°_{f} de los compuestos que intervienen en la reacción. La determinación de dichos valores puede aplicarse a través del método directo o el indirecto.





Grafito (arriba) y diamante (abajo).

El método directo. Este método para medir ΔH°_{f} se utiliza para compuestos que se sintetizan con facilidad a partir de sus elementos. Suponga que se desea conocer la entalpía de formación del dióxido de carbono. Para esto es necesario medir la entalpía de la reacción en la que el carbono (grafito) y el oxígeno molecular, en sus estados estándar, se convierten en dióxido de carbono, también en su estado estándar:



$$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \qquad \Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = -393.5 \text{ kJ}$$

Por experiencia se sabe que esta reacción de combustión se completa fácilmente. A partir de la ecuación (6.7), es posible escribir

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} &= (1 \text{ mol})\ \Delta H^{\circ}_{f}(\text{CO}_2,\ g) - [(1 \text{ mol})\ \Delta H^{\circ}_{f}(\text{C, grafito}) + (1 \text{ mol})\ \Delta H^{\circ}_{f}(\text{O}_2,\ g)] \\ &= -393.5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

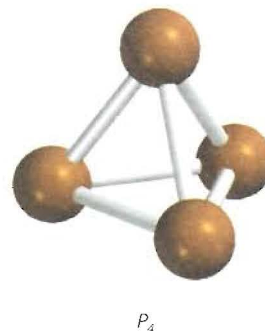
Debido a que tanto el grafito como el O_2 son formas alotrópicas estables, se determina que ΔH°_{f}(C, grafito) y $\Delta H^{\circ}_{f}(O_2, g)$ tienen un valor de cero. Por tanto

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = (1 \text{ mol})\ \Delta H^{\circ}_{f}(\text{CO}_2,\ g) = -393.5 \text{ kJ}$$

o

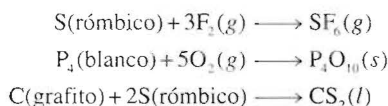
$$\Delta H^{\circ}_{f}(\text{CO}_2,\ g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Observe que la asignación arbitraria de cero para ΔH°_{f} de cada elemento en su forma más estable en el estado estándar no afecta los cálculos en modo alguno. Recuerde que el interés de la termoquímica radica sólo en los *cambios* de entalpía, ya que pueden determinarse experimentalmente, lo que no sucede con los valores absolutos de entalpía. La selección del cero como "nivel de referencia" para la entalpía facilita los cálculos. Haciendo referencia nuevamente a la analogía con la altitud terrestre, se encuentra que el Monte Everest es 8 708 pies más alto que el Monte McKinley. Esta diferencia en altura es independiente de la decisión de asignar 0 pies o 1 000 pies al nivel del mar.



P_4

Otros compuestos que se pueden estudiar aplicando el método directo son SF_6, P_4O_{10} y CS_2. Las ecuaciones que representan sus síntesis son



$$\begin{aligned}\text{S(rómbico)} + 3\text{F}_2(g) &\longrightarrow \text{SF}_6(g) \\ \text{P}_4(\text{blanco}) + 5\text{O}_2(g) &\longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(s) \\ \text{C(grafito)} + 2\text{S(rómbico)} &\longrightarrow \text{CS}_2(l)\end{aligned}$$

Observe que S(rómbico) y P(blanco) son los alótropos más estables del azufre y el fósforo, respectivamente, a 1 atm y 25°C, por tanto, sus valores de ΔH°_{f} son cero.



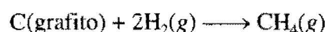
El fósforo blanco se quema en el aire para formar P_4O_{10}.

El método indirecto. Muchos compuestos no se pueden sintetizar directamente a partir de sus elementos. En algunos casos, la reacción se lleva a cabo con demasiada

lentitud o suceden reacciones secundarias que producen otras sustancias además del compuesto de interés. En estos casos los valores de ΔH_f° se determinan por un procedimiento indirecto, que se basa en la ley de la sumatoria de los calores (o sólo ley de Hess). La ***ley de Hess***[1] se enuncia como sigue: *Cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos.* En otras palabras, es posible separar la reacción de interés en una serie de reacciones para las cuales se pueda medir el valor de $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ y, de esta manera, calcular $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ para la reacción total.

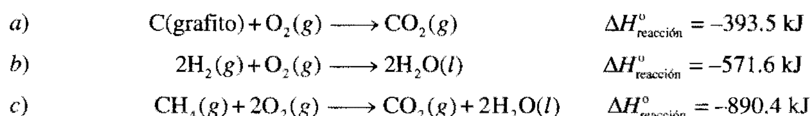
Una analogía útil para la ley de Hess es la siguiente. Imagine que una persona sube en el elevador de un edificio del primer piso al sexto. La ganancia en su energía potencial gravitacional (que corresponde al cambio de entalpía del proceso total) es la misma que si dicha persona llega en forma directa hasta el sexto piso o si se va deteniendo en cada uno (separación de la reacción en una serie de pasos).

Suponga que se desea conocer la entalpía estándar de formación del metano (CH_4). La síntesis del CH_4 a partir de sus elementos se representa como



$$\text{C(grafito)} + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$$

Sin embargo, esta reacción no se puede efectuar como está escrita, así que es imposible medir el cambio de entalpía en forma directa. Se debe emplear un camino indirecto, utilizando la ley de Hess. Para empezar, se han estudiado las siguientes reacciones de C, H_2 y CH_4 con O_2 y se conocen con exactitud sus valores de $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$.



a) $\text{C(grafito)} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -393.5 \text{ kJ}$

b) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -571.6 \text{ kJ}$

c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -890.4 \text{ kJ}$

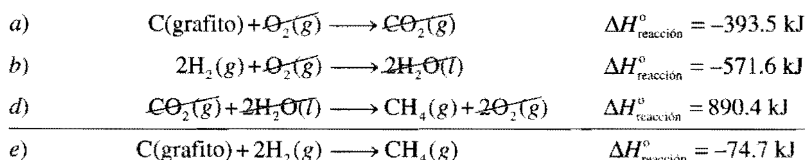
Debido a que se desea obtener una ecuación que contenga sólo C e H_2, como reactivos, y CH_4 como producto, se debe invertir *c)* para obtener

Recuerde invertir el signo de ΔH al invertir la ecuación.



d) $CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 890.4 \text{ kJ}$

El siguiente paso es sumar las ecuaciones *a)*, *b)* y *d)*:



a) $\text{C(grafito)} + \cancel{O_2(g)} \longrightarrow \cancel{CO_2(g)} \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -393.5 \text{ kJ}$

b) $2H_2(g) + \cancel{O_2(g)} \longrightarrow \cancel{2H_2O(l)} \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -571.6 \text{ kJ}$

d) $\cancel{CO_2(g)} + \cancel{2H_2O(l)} \longrightarrow CH_4(g) + \cancel{2O_2(g)} \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 890.4 \text{ kJ}$

e) $\text{C(grafito)} + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -74.7 \text{ kJ}$

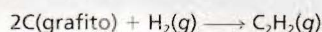
Como se puede ver, en esta operación se cancelan todas las especies no esenciales (O_2, CO_2 y H_2O). Debido a que la ecuación anterior representa la síntesis de 1 mol de CH_4 a partir de sus elementos, se tiene $\Delta H_f^\circ(CH_4) = -74.7$ kJ/mol.



La regla general para aplicar la ley de Hess es que se debe acomodar una serie de reacciones químicas (correspondientes a la serie de etapas) de tal manera que, cuando se sumen, se cancelen todas las especies excepto los reactivos y productos que aparecen en la reacción global. Esto significa que deben quedar los elementos del lado izquierdo y el compuesto de interés del lado derecho de la flecha. Para lograr esto, con frecuencia se tiene que multiplicar alguna o todas las ecuaciones que representan las etapas individuales, por los coeficientes apropiados. En el siguiente ejemplo se muestra este procedimiento.

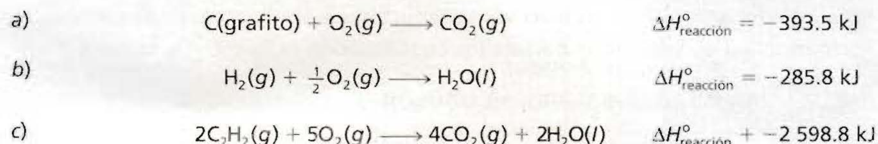
[1] Germain Henri Hess (1802-1850). Químico suizo. Hess nació en Suiza, pero pasó la mayor parte de su vida en Rusia. Se le considera el padre de la termoquímica por haber formulado la ley de Hess.

Ejemplo 6.5 Calcule la entalpía estándar de formación del acetileno (C_2H_2) a partir de sus elementos:



$$2C(\text{grafito}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$$

Las ecuaciones para cada etapa y los cambios de entalpía correspondientes son:



a) $$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -393.5\ \text{kJ}$$

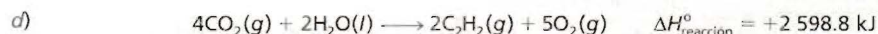
b) $$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -285.8\ \text{kJ}$$

c) $$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -2\,598.8\ \text{kJ}$$



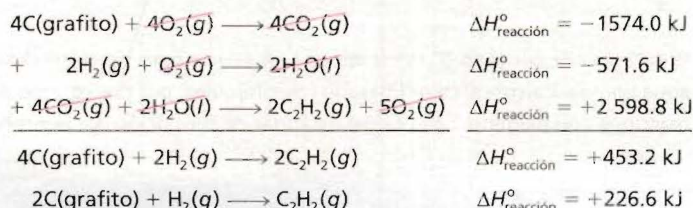
La temperatura de la flama de un soplete de oxiacetileno es muy alta (3 000°C) y se utiliza para soldar metales.

Razonamiento y solución Debido a que se quiere obtener una ecuación con los elementos C e H_2 como reactivos y C_2H_2 como producto, lo que representa la síntesis de acetileno a partir de sus elementos, es necesario eliminar O_2, CO_2 y H_2O de las ecuaciones *a*), *b*) y *c*). Se observa que *c*) contiene 5 moles de O_2, 4 moles de CO_2 y 2 moles de H_2O. Primero se invierte *c*) para tener C_2H_2 del lado de los productos:



d) $$4CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = +2\,598.8\ \text{kJ}$$

A continuación, se multiplica *a*) por 4 y *b*) por 2 y se efectúa la suma 4*a*) + 2*b*) + *d*):



$$4C(\text{grafito}) + 4O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -1574.0\ \text{kJ}$$
$$+ \quad 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -571.6\ \text{kJ}$$
$$+ \; 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = +2\,598.8\ \text{kJ}$$
$$4C(\text{grafito}) + 2H_2(g) \longrightarrow 2C_2H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = +453.2\ \text{kJ}$$

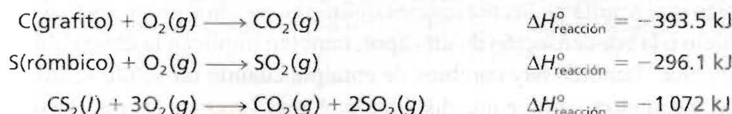
o

$$2C(\text{grafito}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = +226.6\ \text{kJ}$$

Debido a que la ecuación anterior representa la síntesis de C_2H_2 a partir de sus elementos, se tiene que $\Delta H^\circ_f(C_2H_2) = \Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ /mol = +226.6 kJ/mol. (Cuando la ecuación se divide entre 2, el valor de $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ es la mitad.)

Problemas similares: 6.46, 6.47.

Ejercicio Calcule la entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono (CS_2) a partir de sus elementos, teniendo que



$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -393.5\ \text{kJ}$$
$$S(\text{rómbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -296.1\ \text{kJ}$$
$$CS_2(l) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -1\,072\ \text{kJ}$$

Es posible calcular la entalpía de las reacciones a partir de los valores de ΔH°_f, como se muestra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 6.6 El pentaborano-9, B_5H_9, es un líquido incoloro, altamente reactivo, que se inflama o incluso explota cuando se expone al oxígeno. La reacción es



$$2B_5H_9(l) + 12O_2(g) \longrightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(l)$$

En la década de 1950, el pentaborano-9 se consideró como un combustible potencial para naves espaciales porque produce una gran cantidad de calor por gramo. Sin embar-

go, el B_2O_3 sólido que se forma durante la combustión del B_5H_9 es un abrasivo que destruye rápidamente los conductos de las naves, por lo que se abandonó la idea. Calcule los kilojoules de calor que se liberan por gramo del compuesto que reacciona con oxígeno. La entalpía estándar de formación del B_5H_9 es 73.2 kJ/mol.

Razonamiento y solución Para calcular la entalpía estándar de una reacción, se utilizan los valores de ΔH_f° de los reactivos y productos que se muestran en el apéndice 3 y los coeficientes de la ecuación balanceada en la ecuación (6.7), como se observa

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{reacción}} &= [(5\text{ mol})\,\Delta H_f^\circ(B_2O_3) + (9\text{ mol})\,\Delta H_f^\circ(H_2O)] \\ &\qquad - [(2\text{ mol})\,\Delta H_f^\circ(B_5H_9) + (12\text{ mol})\,\Delta H_f^\circ(O_2)] \\ &= [(5\text{ mol})(-1\,263.6\text{ kJ/mol}) + (9\text{ mol})(-285.8\text{ kJ/mol})] \\ &\qquad - [(2\text{ mol})(73.2\text{ kJ/mol}) + (12\text{ mol})(0)] \\ &= -9\,036.6\text{ kJ}\end{aligned}$$

Ésta es la cantidad de calor que liberan cada 2 moles de B_5H_9 que reaccionan. El calor liberado por cada gramo de B_5H_9 que reacciona es

Problema similar: 6.42.

$$\begin{aligned}\text{calor liberado por gramo de } B_5H_9 &= \frac{1\text{ mol }B_5H_9}{63.12\text{ g }B_5H_9} \times \frac{-9\,036.6\text{ kJ}}{2\text{ mol }B_5H_9} \\ &= -71.58\text{ kJ/g }B_5H_9\end{aligned}$$

Ejercicio El benceno (C_6H_6) se quema en el aire para producir dióxido de carbono y agua líquida. Calcule el calor liberado (en kilojoules) por cada gramo del compuesto que reacciona con oxígeno. La entalpía estándar de formación del benceno es 49.04 kJ/mol.

Se dice que el B_5H_9 es un compuesto altamente energético por la gran cantidad de energía que libera por combustión. En general, los compuestos que tienen valores positivos de ΔH_f° tienden a liberar más calor como resultado de su combustión y son menos estables que los que tienen valores de ΔH_f° negativos.

6.6 Calor de disolución y dilución

Aunque hasta este momento el estudio se ha orientado hacia los efectos de la energía térmica que resulta de las reacciones químicas, muchos procesos físicos, como la fusión del hielo o la condensación de un vapor, también implican la absorción o desprendimiento de calor. También hay cambios de entalpía cuando un soluto se dispersa en un disolvente, o cuando se diluye una disolución. Ahora veremos la relación de estos dos procesos físicos relacionados, que implican calor de disolución y dilución.

Calor de disolución

En la gran mayoría de los casos, la disolución de un soluto en un disolvente produce cambios de calor que pueden medirse. A presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía. El ***calor de disolución*** o ***entalpía de disolución***, $\Delta H^\circ_{\text{disolución}}$, es *el calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se diluye en cierta cantidad de disolvente.* La cantidad $\Delta H_{\text{disolución}}$ representa la diferencia entre la entalpía de la disolución final y la entalpía de los componentes originales (es decir, soluto y disolvente) antes de mezclarse. Así

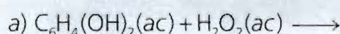
$$\Delta H_{\text{disolución}} = H_{\text{disolución}} = H_{\text{componentes}} \qquad (6.9)$$

La química en acción

Cómo se defiende un escarabajo bombardero

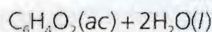
Las técnicas de supervivencia de los insectos y animales pequeños en un ambiente ferozmente competitivo toman muchas formas. Por ejemplo, los camaleones han desarrollado la capacidad de cambiar de color para confundirse con sus alrededores, y la mariposa *Limenitis* se convierte en una forma que imita a la venenosa mariposa monarca (*Danaus*), de desagradable sabor. Un mecanismo de defensa menos pasivo es el que emplean los escarabajos bombarderos (*Brachinus*), que repelen a los depredadores con un "aerosol químico".

El escarabajo bombardero tiene un par de glándulas en el extremo de su abdomen. Cada una consta de dos compartimentos; el interior contiene una disolución acuosa de hidroquinona y peróxido de hidrógeno, mientras que el compartimento externo contiene una mezcla de enzimas. (Las enzimas son moléculas biológicas que aceleran una reacción.) Al ser amenazado, el escarabajo segrega algo de líquido del compartimento interno al externo donde, en presencia de las enzimas, se efectúa una reacción exotérmica:



a) $C_6H_4(OH)_2(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow$

hidroquinina



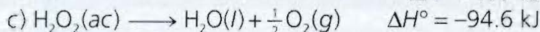
$C_6H_4O_2(ac) + 2H_2O(l)$

quinona

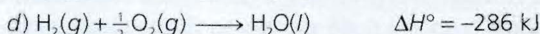
Para calcular el calor de reacción, considere los siguientes pasos:



b) $C_6H_4(OH)_2(ac) \longrightarrow C_6H_4O_2(ac) + H_2(g)$ $\quad \Delta H° = 177$ kJ



c) $H_2O_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $\quad \Delta H° = -94.6$ kJ



d) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H° = -286$ kJ

De acuerdo con la ley de Hess, se encuentra que el calor de reacción de *a)* es simplemente la *suma* de *b)*, *c)* y *d)*.



Un escarabajo bombardero descargando un aerosol químico.

Entonces, se escribe

$$\Delta H°_a = \Delta H°_b + \Delta H°_c + \Delta H°_d$$
$$= (177 - 94.6 - 286)\ \text{kJ}$$
$$= -204\ \text{kJ}$$

La enorme cantidad de calor que genera es suficiente para elevar la temperatura de la mezcla a su punto de ebullición. Al girar el extremo de su abdomen, el escarabajo descarga rápidamente el vapor en forma de nube fina, contra el confiado depredador. Además del efecto térmico, las quinonas actúan también como repelente contra otros insectos y animales. Un escarabajo bombardero lleva la cantidad de reactivos suficiente para producir entre 20 y 30 descargas en una rápida sucesión, cada una, acompañada por una detonación apreciable.

No es posible medir $H_{\text{disolución}}$ ni $H_{\text{componentes}}$, pero en un calorímetro a presión constante se puede determinar rápidamente su diferencia, $\Delta H_{\text{disolución}}$. Al igual que otros cambios de entalpía, $\Delta H_{\text{disolución}}$ es positivo para procesos endotérmicos (que absorben calor), y negativo para procesos exotérmicos (que generan calor).

Considere el calor de disolución de un proceso donde el soluto es un compuesto iónico y el disolvente es el agua. Por ejemplo, ¿qué sucede cuando el NaCl sólido se disuelve en el agua? En el NaCl sólido, los iones Na^+ y Cl^- están fuertemente unidos por fuerzas positivas y negativas (electrostáticas); pero cuando un pequeño cristal de NaCl se disuelve en agua, la red tridimensional de iones se rompe en sus unidades individuales. (La estructura del NaCl sólido se muestra en la figura 2.13.) Los iones Na^+ y Cl^- separados, se estabilizan en disolución por su interacción con las moléculas de agua (véase figura 4.2). Se dice que estos iones están *hidratados*. En este caso, el agua funcio-

FIGURA 6.8 *Proceso de disolución de NaCl. Se considera que el proceso ocurre en dos pasos independientes: 1) separación de iones desde el estado cristalino al estado gaseoso y 2) hidratación de los iones gaseosos. El calor de disolución es igual al cambio de energía de estos dos pasos,* $\Delta H_{disolución} = U + \Delta H_{hidratación}$.

Iones Na^+ y Cl^- en estado gaseoso

Paso 1

Energía reticular $U = 788$ kJ/mol

Paso 2

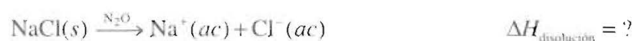
Calor de hidratación $\Delta H_{hidratación} = -784$ kJ/mol

Iones Na^+ y Cl^- en estado sólido

Calor de disolución $\Delta H_{disolución} = 4$ kJ/mol

Iones Na^+ y Cl^- hidratados

na igual que un buen aislante eléctrico. Las moléculas de agua protegen a los iones (Na^+ y Cl^-) unos de otros y reducen de manera eficaz la atracción electrostática que los mantiene unidos en el estado sólido. El calor de disolución se define mediante el siguiente proceso:



$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H_{disolución} = ?$$

La disolución de un compuesto iónico, como el NaCl en agua, implica interacciones complejas entre las especies del soluto y del disolvente. Sin embargo, desde el punto de vista de este análisis es posible imaginar que el proceso de disolución tiene lugar por separado en los dos pasos que se muestran en la figura 6.8. Primero, los iones Na^+ y Cl^- en el sólido cristalino se separan unos de otros al pasar al estado gaseoso:

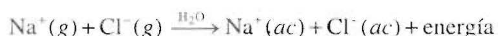


$$\text{energía} + NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

La energía reticular es una cantidad positiva.

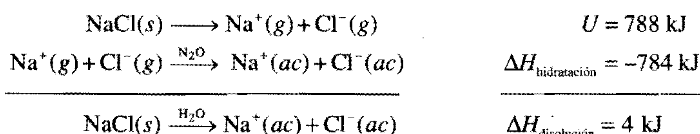
La energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones en estado gaseoso se llama ***energía reticular (U).*** La energía reticular del NaCl es 788 kJ/mol. En otras palabras, es necesario suministrar una energía de 788 kJ para separar 1 mol de NaCl sólido en 1 mol de iones Na^+ y 1 mol de iones Cl^-.

El siguiente paso consiste en que los iones "gaseosos" Na^+ y Cl^-, en contacto con el agua, se hidratan:



$$Na^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) + \text{energía}$$

El cambio de entalpía asociado al proceso de hidratación se llama ***calor de hidratación*** $\Delta H_{hidratación}$ (el calor de hidratación tiene un valor negativo para cationes y aniones). Aplicando la ley de Hess, es posible considerar $\Delta H_{\text{disolución}}$ como la suma de dos cantidades relacionadas, la energía reticular (U) y el calor de hidratación ($\Delta H_{\text{hidratación}}$):



$$\mathrm{NaCl}(s) \longrightarrow \mathrm{Na}^+(g) + \mathrm{Cl}^-(g) \qquad U = 788\ \mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{Na}^+(g) + \mathrm{Cl}^-(g) \xrightarrow{\mathrm{N_2O}} \mathrm{Na}^+(ac) + \mathrm{Cl}^-(ac) \qquad \Delta H_{\text{hidratación}} = -784\ \mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{NaCl}(s) \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{Na}^+(ac) + \mathrm{Cl}^-(ac) \qquad \Delta H_{\text{disolución}} = 4\ \mathrm{kJ}$$

Como consecuencia, cuando se disuelve 1 mol de NaCl en agua, se absorben de los alrededores 4 kJ de calor. Este efecto se puede observar porque el recipiente que contiene la disolución se enfría ligeramente. En la tabla 6.4 se muestran valores de $\Delta H_{\text{disolución}}$ de algunos compuestos iónicos. Dependiendo de la naturaleza del catión y el anión implicados, el valor de $\Delta H_{\text{disolución}}$ de un compuesto iónico será negativo (exotérmico) o positivo (endotérmico).

Tabla 6.4 Calor de disolución de algunos compuestos iónicos

Compuesto	$\Delta H_{\text{disolución}}$ (kJ/mol)	
LiCl	−37.1	exotérmico
$CaCl_2$	−82.8	exotérmico
NaCl	4.0	endotérmico
KCl	17.2	endotérmico
NH_4Cl	15.2	endotérmico
NH_4NO_3	26.2	endotérmico

Calor de dilución

Cuando se *diluye* una disolución preparada previamente, es decir, cuando se le adiciona más disolvente para disminuir la concentración total del soluto, es común que se libere o absorba calor adicional. El ***calor de dilución*** es *el cambio de calor asociado al proceso de dilución*. Si cierto proceso de disolución es endotérmico y dicha solución se diluye posteriormente, la misma disolución absorbe *más* calor de los alrededores. Lo contrario ocurre para un proceso exotérmico de disolución: se libera más calor si se añade más disolvente para diluir la disolución. Por tanto, siempre se debe tener cuidado cuando se trabaja en el laboratorio con procesos de dilución. Debido a que es altamente exotérmico el calor de dilución del ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), resulta peligroso disminuir su concentración agregándole agua. El ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 se forma por 98% de ácido y 2% de agua en masa. Al diluirlo con agua, libera una gran cantidad de calor hacia los alrededores. Este proceso es tan exotérmico que *jamás* se debe intentar diluir el ácido concentrado agregándole agua. El calor que genera puede causar que la disolución del ácido hierva y se proyecte fuera del recipiente. El procedimiento que se recomienda seguir es agregar poco a poco el ácido concentrado al agua (mientras se agita constantemente).

Generaciones de estudiantes de química recuerdan el procedimiento seguro para diluir ácidos, mediante el viejo dicho: "Haga lo que se debe, agregue ácido al agua."

6.7 Introducción a la termodinámica

La termoquímica es parte de un amplio tema llamado ***termodinámica***, que es *el estudio científico de la interconversión del calor y otras formas de energía*. Las leyes de la termodinámica proporcionan guías útiles para entender la energética y dirección de los procesos. En esta sección se analizará la primera ley de la termodinámica, que es particularmente importante para el análisis de la termoquímica. En el capítulo 18 se continuará con el estudio de la termodinámica.

En la termodinámica se examinan los cambios en el ***estado de un sistema***, que se define por *los valores de todas sus propiedades macroscópicas importantes, por ejemplo, composición, energía, temperatura, presión y volumen*. Se dice que la energía, la presión, el volumen y la temperatura son ***funciones de estado***, *propiedades determinadas por el estado del sistema, independientemente de cómo esa condición se haya alcanzado*. En otras palabras, cuando cambia el estado de un sistema, la magnitud del cambio



FIGURA 6.9 *La ganancia de energía potencial gravitacional que se obtiene cuando una persona asciende desde la base hasta la cima de una montaña es independiente de la trayectoria que se siga.*

de cualquier función de estado depende únicamente del estado inicial y final del sistema y no de cómo se efectuó dicho cambio.

El estado de una cierta cantidad de un gas se especifica por su volumen, su presión y su temperatura. Considere un gas a 2 atm, 300 K y 1 L (estado inicial). Ahora suponga que se realiza un proceso a temperatura constante, en donde la presión del gas disminuye a 1 atm. De acuerdo con la ley de Boyle, su volumen debe haber aumentado a 2 L. Entonces, el estado final corresponde a 1 atm, 300 K y 2 L. El cambio de volumen (ΔV) es

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_f - V_i \\ &= 2\ \text{L} - 1\ \text{L} \\ &= 1\ \text{L}\end{aligned}$$

donde V_i y V_f representan el volumen inicial y final, respectivamente. No importa cómo se llegó al estado final (por ejemplo, la presión del gas puede aumentar al principio y luego disminuir a 1 atm), el cambio del volumen es siempre de 1 L. Por tanto, el volumen de un gas es una función de estado. De manera similar es posible demostrar que también la presión y la temperatura son funciones de estado.

Recuerde que un objeto posee energía potencial en virtud de su posición o composición química.

La energía es otra función de estado. Al utilizar la energía potencial como ejemplo, se encuentra que el aumento neto en la energía potencial gravitacional, cuando se parte de un mismo punto para escalar una montaña, siempre es el mismo, independientemente de la forma como se llegue (figura 6.9).

La primera ley de la termodinámica

La ***primera ley de la termodinámica***, que se basa en la ley de conservación de la energía, establece que *la energía se puede convertir de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir.* ¿Cómo se sabe que es así? Sería imposible probar la validez de la primera ley de la termodinámica si se tuviera que determinar el contenido total de energía del universo. Incluso, determinar el contenido total de energía de 1 g de hierro sería muy difícil. Por fortuna, es posible demostrar la validez de la primera ley midiendo sólo el *cambio* en la energía interna de un sistema entre su *estado inicial* y su *estado final*. El cambio en la energía interna ΔE se da por

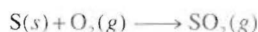
$$\Delta E = E_f - E_i$$

donde E_i y E_f representan la energía interna del sistema en el estado inicial y final, respectivamente.

La energía interna de un sistema tiene dos componentes: energía cinética y energía potencial. El primer componente consiste en los diversos tipos de movimiento molecular y en el movimiento de los electrones dentro de las moléculas. El segundo está determinado por las fuerzas de atracción entre los electrones y los núcleos, por las fuerzas de

repulsión que existen entre los electrones y entre los núcleos de moléculas individuales, así como por la interacción entre las moléculas. Es imposible medir con exactitud todas estas contribuciones, de manera que no se puede calcular con certeza la energía total de un sistema. Por otra parte, sí es posible determinar en forma experimental los cambios de energía.

Considere la reacción entre 1 mol de azufre y 1 mol de oxígeno gaseoso para producir 1 mol de dióxido de azufre:



$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$



El azufre se quema en el aire para formar SO_2.

En este caso, el sistema se compone de moléculas de los reactivos S y O_2, así como de moléculas del producto SO_2. Aun cuando no se conoce el contenido de energía interna de las moléculas de los reactivos ni de las moléculas del producto, es posible medir con exactitud el *cambio* en el contenido de energía ΔE, dado por

$\Delta E = E(\text{producto}) - E(\text{reactivos})$
$= \text{contenido de energía de 1 mol de } SO_2(g) - [\text{contenido de energía de 1 mol de } S(s) + 1 \text{ mol } O_2(g)]$

Esta reacción desprende calor. Por tanto, la energía del producto es menor que la de los reactivos, y ΔE es negativo.

Si la liberación de calor de la reacción anterior significa que una parte de la energía química contenida en los reactivos se convierte en energía térmica, se concluye que la transferencia de energía de los reactivos a los alrededores no cambia la energía total del universo. Es decir, la suma de los cambios de energía debe ser igual a cero:

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{alrededores}} = 0$$

o

$$\Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{alrededores}}$$

donde los subíndices "sistema" y "alrededores" se refieren al sistema y los alrededores, respectivamente. Así, si un sistema experimenta un cambio de energía ΔE_{sist}, el resto del universo, o los alrededores, deben experimentar un cambio de energía de igual magnitud pero de signo opuesto; la energía ganada en algún lugar debe haber sido perdida en algún otro sitio. Además, debido a que la energía puede cambiar de una forma a otra, la energía perdida por un sistema puede haberla ganado otro sistema en una forma diferente. Por ejemplo, la energía que se pierde por la combustión del petróleo en una planta de energía puede llegar a las casas en forma de energía eléctrica, calor, luz, entre otras.

En química, generalmente se estudian los cambios asociados al sistema (como un matraz con reactivos y productos) y no a los alrededores. Por tanto, una forma más útil de la primera ley es

$$\Delta E = q + w \qquad (6.10)$$

(Se omite el subíndice "sistema" para simplificar la estructura.) La ecuación (6.10) establece que el cambio en la energía interna ΔE de un sistema es la suma del intercambio de calor q entre el sistema y los alrededores y el trabajo w realizado sobre (o por) el sistema. Al usar el convenio de signos para los procesos termoquímicos (véase sección 6.2), se observa que q es positivo para un proceso endotérmico y negativo para un proceso exotérmico. El convenio de signos para el trabajo establece que w es positivo para el trabajo realizado por los alrededores sobre el sistema, y negativo para el trabajo ejecutado por el sistema sobre los alrededores. La ecuación (6.10) quizá parezca abstracta, pero en realidad es muy lógica. Si un sistema pierde calor hacia los alrededores o realiza un trabajo sobre los alrededores, es de esperar que su energía interna disminuya, pues ambos son procesos que consumen energía. Por el contrario, si se agrega calor a un sistema o se realiza un trabajo sobre él, entonces la energía interna del sistema debe aumentar, como lo predice la ecuación (6.10). En la tabla 6.5 se resumen los convenios para los signos de q y de w.

Por conveniencia, algunas veces se omite la palabra "interna" cuando se analiza la energía de un sistema.

Tabla 6.5 Convenio de signos para el trabajo y el calor

Proceso	Signo
Trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores	−
Trabajo realizado sobre el sistema por los alrededores	+
Calor absorbido por el sistema de los alrededores (proceso endotérmico)	+
Calor absorbido por los alrededores del sistema (proceso exotérmico)	−

Trabajo y calor

Ya se ha visto que el trabajo se define como una fuerza F multiplicada por una distancia d:

$$w = Fd$$

En termodinámica, el trabajo tiene un significado mucho más amplio que incluye trabajo mecánico (por ejemplo, una grúa que levanta una barra de acero), trabajo eléctrico (una batería que suministra electrones a la bombilla de una linterna), entre otros. Esta sección se enfocará al trabajo mecánico; en el capítulo 19 se estudiará la naturaleza del trabajo eléctrico.

Un buen ejemplo de trabajo mecánico es la expansión de un gas (figura 6.10). Imagine que un gas se encuentra dentro de un cilindro cerrado con un pistón móvil que no pesa y no provoca fricción, bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y volumen. Cuando se expande, el gas empuja el pistón hacia arriba en contra de la presión atmosférica externa P, que es constante. El trabajo que realiza el gas sobre los alrededores es

$$w = -P\Delta V \tag{6.11}$$

donde ΔV, el cambio de volumen, está dado por $V_f - V_i$. El signo menos en la ecuación (6.11) se debe al convenio para w. Para la expansión de un gas, $\Delta V > 0$, por tanto $-P\Delta V$ es una cantidad negativa. Para la compresión de un gas (se realiza un trabajo sobre el sistema), $\Delta V < 0$ y $-P\Delta V$ es una cantidad positiva.

La ecuación (6.11) se obtuvo al considerar que presión × volumen se expresa como (fuerza/área) × volumen; es decir,

$$P \times V = \underbrace{\frac{F}{d^2}}_{\text{presión}} \times \underbrace{d^3}_{\text{volumen}} = Fd = w$$

donde F es la fuerza de oposición y d tiene dimensiones de longitud, d^2 tiene dimensiones de área y d^3 tiene dimensiones de volumen. Así, el producto de presión por volumen

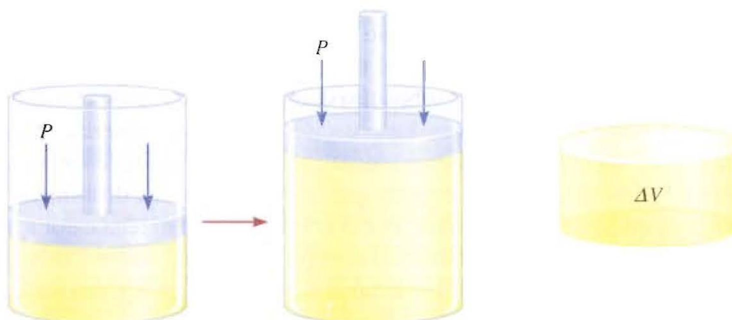


FIGURA 6.10 *Expansión de un gas contra una presión externa constante (como la presión atmosférica). El gas se encuentra en un cilindro cerrado con un pistón móvil, sin peso. El trabajo realizado está dado por $-P\,\Delta V$.*

es igual a fuerza por distancia, o trabajo. Se observa que para un incremento dado del volumen (es decir, para cierto valor de ΔV), el trabajo realizado depende de la magnitud de la presión externa de oposición P. Si P es cero (esto es, si el gas se expande en el vacío), el trabajo realizado también debe ser cero. Si P es positiva, el valor no es cero, entonces, el trabajo realizado está dado por $-P\Delta V$.

De acuerdo con la ecuación (6.11), las unidades para el trabajo realizado por o sobre un gas son litros-atmósferas. Para expresar el trabajo realizado en joules, que son unidades más comunes, se utiliza un factor de conversión

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

El ejemplo 6.7 muestra cómo calcular el trabajo realizado por la expansión de un gas.

Ejemplo 6.7 Cierto gas se expande de un volumen de 2.0 a 6.0 L a temperatura constante. Calcule el trabajo hecho por el gas si la expansión ocurre *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 1.2 atm.

Razonamiento y solución Recuerde que el trabajo realizado durante la expansión de un gas es igual al producto de la presión externa de oposición por el cambio de volumen.

a) Debido a que la presión externa es cero, el trabajo *w* realizado es

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -0(6.0 - 2.0) \text{ L} \\ &= 0 \end{aligned}$$

b) La presión externa de oposición es 1.2 atm, así

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(1.2 \text{ atm})(6.0 - 2.0) \text{ L} \\ &= -4.8 \text{ atm} \cdot \text{L} = -4.8 \text{ L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

Para convertir las unidades en joules, se escribe

$$\begin{aligned} w &= -4.8 \cancel{\text{L} \cdot \text{atm}} \times \frac{101.3 \text{ J}}{1 \cancel{\text{L} \cdot \text{atm}}} \\ &= -4.9 \times 10^2 \text{ J} \end{aligned}$$

Problema similar: 6.86.

Ejercicio Un gas se expande de 264 a 971 mL a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado por el gas (en joules) si se expande *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 4.00 atm.

En el ejemplo 6.7 se muestra que el trabajo no es una función de estado. A pesar de que el estado inicial y final es el mismo en los incisos *a*) y *b*), la cantidad de trabajo realizado es diferente porque las presiones externas, de oposición, son diferentes. *No es posible* escribir $\Delta w = w_f - w_i$ para un cambio. El trabajo realizado no sólo depende de los estados inicial y final, sino también de cómo se lleva a cabo el proceso.

Debido a que la temperatura se mantiene constante, se utiliza la ley de Boyle para demostrar que la presión final es la misma en *a*) y en *b*).

El otro componente de la energía interna es el calor q. Al igual que el trabajo, el calor no es una función de estado. Suponga que el cambio se puede efectuar de dos formas diferentes. En un caso, el trabajo realizado es cero, por tanto se tiene

$$\begin{aligned} \Delta E &= q_1 + w_1 \\ &= q_1 \end{aligned}$$

En el segundo caso, se realiza un trabajo y el calor se transfiere, de modo que

$$\Delta E = q_2 + w_2$$

Se utilizan letras minúsculas (como *q* y *w*) para representar cantidades termodinámicas que no son funciones de estado.

Debido a que ΔE es el mismo en ambos casos (observe que el estado inicial y final es igual en ambos casos), se concluye que $q_1 \neq q_2$. Este sencillo ejemplo muestra que el calor asociado a un determinado proceso, lo mismo que el trabajo, depende de cómo se lleva a cabo el proceso; es decir, *no se puede* escribir $\Delta q = q_f - q_i$. Es importante notar que aun cuando ni el calor ni el trabajo son funciones de estado, la suma $(q + w)$ es igual a ΔE y, como se vio anteriormente, E sí es una función de estado.

En resumen, el calor y el trabajo no son funciones de estado porque no son propiedades de un sistema. Se manifiestan sólo durante un proceso (durante un cambio). Así, sus valores dependen de la ruta que sigue el proceso y varían de acuerdo con él.

En el siguiente ejemplo se muestra una aplicación de la primera ley.

Ejemplo 6.8 El trabajo realizado cuando se comprime un gas en un cilindro como el que se muestra en la figura 6.10, es de 462 J. Durante este proceso hay una transferencia de calor de 128 J del gas hacia los alrededores. Calcule el cambio de energía para este proceso.

Razonamiento y solución Ésta es una aplicación de la primera ley de la termodinámica [ecuación (6.10)]. En el proceso de compresión, el trabajo se realiza sobre el gas, de modo que el signo para *w* es positivo: $w = 462$ J. A partir de la dirección de la transferencia de calor (del sistema hacia los alrededores), se sabe que el signo de *q* es negativo:

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= -128\ \text{J} + 462\ \text{J} \\ &= 334\ \text{J}\end{aligned}$$

Problema similar: 6.59.

Como resultado de la compresión y transferencia de calor, la energía del gas aumenta en 334 J.

Ejercicio Un gas se expande y realiza un trabajo *P-V* sobre los alrededores igual a 279 J. Al mismo tiempo, absorbe 216 J de calor de los alrededores. ¿Cuál es el cambio en la energía del sistema?

Entalpía y la primera ley de la termodinámica

¿Cómo se aplica la primera ley de la termodinámica a procesos que se efectúan en condiciones de presión y volumen constantes? Si una reacción se efectúa a volumen constante, entonces $\Delta V = 0$ y no habrá trabajo en este cambio. A partir de la ecuación (6.10) se observa que el cambio en energía interna es igual al cambio de calor:

$$\Delta E = q + w = q_v$$

Se agrega el subíndice "*v*" para recordar que es un proceso a volumen constante. La bomba calorimétrica que se analizó en la sección 6.4 muestra un proceso a volumen constante.

A menudo, las condiciones a volumen constante son inconvenientes y algunas veces es imposible alcanzarlas. La mayoría de las reacciones ocurren en condiciones de presión constante (generalmente a presión atmosférica). Si en dicha reacción hay un incremento neto en el número de moles de un gas, entonces el sistema realiza un trabajo sobre

los alrededores (expansión). Esto es consecuencia de que el gas formado debe actuar contra la presión atmosférica. Por el contrario, si se consumen más moléculas de gas que las que se producen, los alrededores realizan un trabajo sobre el sistema (compresión).

En la página 208 se estableció que el cambio de calor en condiciones de presión constante, q_p, es igual al cambio de entalpía. Además, para un proceso a presión constante

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= q_p - P\Delta V\end{aligned}$$

o

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

Se define la entalpía de un sistema como

$$H = E + PV \tag{6.12}$$

donde E es la energía interna del sistema y P y V son la presión y el volumen del sistema, respectivamente. Debido a que E y el producto PV tienen unidades de energía, la entalpía también tiene unidades de energía. Además, ya que E, P y V son funciones de estado, los cambios en $(E + PV)$ dependen sólo de los estados inicial y final. Se concluye que el cambio en H también depende sólo de los estados inicial y final; es decir, H es una función de estado. El hecho de que H sea una función de estado permite explicar la ley de Hess, que se estudió en la sección 6.5. Como ΔH depende sólo del estado inicial y final (es decir, únicamente de la naturaleza de reactivos y productos), el cambio de entalpía para una reacción determinada es el mismo, independientemente de que se lleve a cabo en un solo paso o en muchos. Para cualquier proceso, el cambio de entalpía está dado por

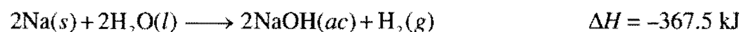
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \tag{6.13}$$

Si la presión se mantiene constante, entonces

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \tag{6.14}$$

Al comparar la ecuación (6.14) con la expresión anterior para q_p, se observa que $\Delta H = q_p$.

Considere una reacción que se lleva a cabo en condiciones de presión constante. Cuando se agrega una pequeña porción de sodio metálico a un recipiente con agua, la reacción que ocurre está dada por la ecuación termoquímica siguiente:



$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g) \qquad \Delta H = -367.5\ \text{kJ}$$

Es posible medir calor o cambio de entalpía para esta reacción en un calorímetro a presión constante.

Uno de los productos es hidrógeno gaseoso, que puede abrirse paso hacia la atmósfera empujando al aire. Como consecuencia, parte de la energía producida por la reacción se utiliza para realizar el trabajo de empujar cierto volumen de aire (ΔV) en contra de la presión atmosférica (P) (figura 6.11). Para calcular el cambio de energía interna, la ecuación (6.14) se escribe como sigue:

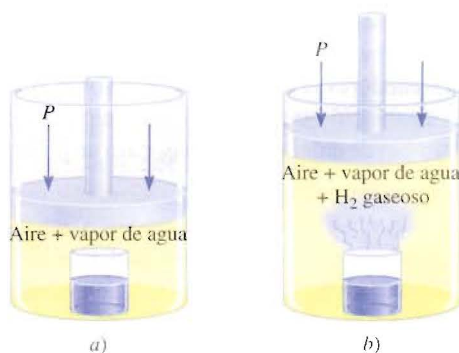
$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

Si se supone que la temperatura es de 25°C y se desprecian los pequeños cambios en el volumen de la disolución, es posible demostrar que el volumen de 1 mol de H_2 gaseoso a 1.0 atm es 24.5 L, por tanto $-P\Delta V = -24.5$ L · atm, o -2.5 kJ. Por último,

$$\begin{aligned}\Delta E &= -367.5\ \text{kJ} - 2.5\ \text{kJ} \\ &= -370.0\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Este cálculo muestra que ΔE y ΔH son aproximadamente iguales. La razón de que ΔH sea menor que ΔE es porque parte de la energía interna liberada se utiliza para realizar el trabajo de la expansión del gas, de modo que se libera menos calor. Para el caso de

FIGURA 6.11 *a) Un vaso con agua dentro de un cilindro cerrado con un pistón móvil. La presión interna es igual a la presión atmosférica. b) Después de la reacción del sodio metálico con el agua, el hidrógeno gaseoso empuja el pistón hacia arriba (realizando un trabajo sobre los alrededores) hasta que nuevamente la presión interna es igual a la externa.*



reacciones que no involucran gases, ΔV es tan pequeño que ΔE es prácticamente igual a ΔH.

Otra forma de calcular el cambio de energía interna de una reacción con gases consiste en suponer un comportamiento de gas ideal y temperatura constante. En este caso,

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - \Delta(PV)\\ &= \Delta H - \Delta(nRT)\\ &= \Delta H - RT\Delta n \qquad (6.15)\end{aligned}$$

donde Δn se define como

$$\Delta n = \text{número de moles de gases de producto} - \text{número de moles de gases de reactivo}$$

En el siguiente ejemplo se aplica esta ecuación.



El monóxido de carbono se quema en el aire para producir dióxido de carbono.

Ejemplo 6.9 Calcule el cambio de energía interna cuando 2 moles de CO se convierten en 2 moles de CO_2 a 1 atm y 25°C.



$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H° = -566.0\ \text{kJ}$$

Razonamiento y solución Se tiene el cambio de entalpía estándar y se pide calcular $\Delta E°$, para lo que se necesita la ecuación (6.15). Primero se calcula Δn, que es el cambio en el número de moles de los gases

$$\begin{aligned}\Delta n &= 2\ \text{mol} - 3\ \text{mol}\\ &= -1\ \text{mol}\end{aligned}$$

A partir de la ecuación (6.15) se escribe

$$\begin{aligned}\Delta E° &= \Delta H° - RT\Delta n\\ &= -566.0\ \text{kJ} - (8.314\ \text{J/K}\cdot\text{mol})(298\ \text{K})(-1\ \text{mol})\\ &= -563.5\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Comentario Observe que se utilizó 8.314 J/K · mol para *R* (véase apéndice 2) porque las unidades para $\Delta E°$ y $\Delta H°$ son en joules. El hecho de que $\Delta H°$ sea mayor que $\Delta E°$ (en magnitud) significa que se genera más calor que la disminución de energía interna del sistema. La razón es que hay una disminución neta en el volumen de los gases de reactivos a productos, lo que significa que los alrededores realizaron un trabajo sobre el sistema reaccionante. El trabajo de compresión contribuye al calor extra que se produce.

Problemas similares: 6.67, 6.68.

La química en acción

La fabricación de nieve y el inflado de un neumático de bicicleta

Muchos fenómenos de la vida diaria encuentran explicación mediante la primera ley de la termodinámica. Aquí se analizarán dos ejemplos interesantes para los amantes del aire libre.

Fabricación de nieve

Un esquiador que disfruta del descenso libre, probablemente habrá esquiado en nieve artificial. ¿Cómo puede hacerse dicho material en cantidades suficientemente grandes como para satisfacer las necesidades de los esquiadores en los días de poca nieve? El secreto de la fabricación de nieve es la ecuación $\Delta E = q + w$. Una máquina que fabrica nieve contiene una mezcla de aire comprimido y vapor de agua a 20 atm, aproximadamente. Como consecuencia de la gran diferencia de presión entre el tanque y la presión atmosférica, cuando la mezcla se rocía hacia la atmósfera se expande tan rápido que, como una buena aproximación, no hay intercambio de calor entre el sistema (aire y agua) y los alrededores; es decir, $q = 0$. (En termodinámica, un proceso de este tipo se llama *proceso adiabático*.) Así, se escribe

$$\Delta E = q + w = w$$

Debido a que el sistema realiza un trabajo sobre los alrededores, w es una cantidad negativa y ocurre una disminución en la energía del sistema.

La energía cinética es parte de la energía total del sistema. En la sección 5.7 se estudió que la energía cinética promedio de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta [ecuación (5.12)]. Por tanto, se concluye que el cambio en la energía ΔE está dado por

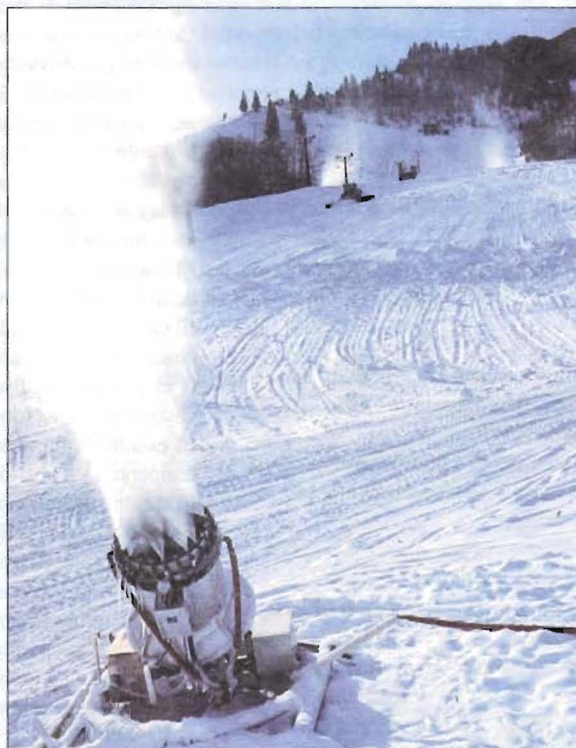
$$\Delta E = C\Delta T$$

donde C es la constante de proporcionalidad. Ya que ΔE es negativo, ΔT también debe ser negativo y este efecto de enfriamiento (o la disminución de la energía cinética de las moléculas de agua) es el responsable de la formación de la nieve. A pesar de que sólo se necesita agua para formar la nieve, la presencia del aire, que también se enfría durante la expansión, ayuda a disminuir la temperatura del vapor de agua.

Inflado de un neumático de bicicleta

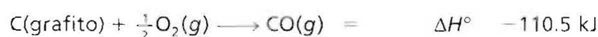
Si alguna vez ha bombeado aire al neumático de una bicicleta, es probable que haya notado un efecto de calentamiento en el pedal de la válvula. Este fenómeno también se explica mediante la primera ley de la termodinámica. Al accionar la bomba, se comprime el aire que está dentro de la bomba y del neumático. El proceso es lo suficientemente rápido como para que pueda analizarse como un proceso adiabático, por tanto $q = 0$ y $\Delta E = w$. Debido a que, en este caso, el trabajo se realiza sobre el gas (se está comprimiendo), w es positivo y hay un incremento de energía. Entonces, la temperatura del sistema también aumenta, de acuerdo con la ecuación

$$\Delta E = C\Delta T$$



Máquina para fabricar nieve en operación.

Ejercicio ¿Cuál es el valor de $\Delta E°$ para la formación de 1 mol de CO a 1 atm y 25°C?



$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \quad = \quad \Delta H° \quad -110.5 \text{ kJ}$$

Ecuaciones clave

- $C = ms$ (6.2) — Definición de capacidad calorífica.
- $q = ms\Delta t$ (6.3) — Cálculo del intercambio de calor en función del calor específico.
- $q = C\Delta t$ (6.4) — Cálculo del intercambio de calor en función de la capacidad calorífica.
- $\Delta H°_{\text{reacción}} = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$ (6.8) — Cálculo de la entalpía estándar de reacción.
- $\Delta E = q + w$ (6.10) — Expresión matemática para la primera ley de la termodinámica.
- $w = -P\Delta V$ (6.11) — Cálculo del trabajo realizado durante la expansión o la compresión de un gas.
- $H = E + PV$ (6.12) — Definición de entalpía.
- $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ (6.14) — Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante.
- $\Delta E = \Delta H - RT\Delta n$ (6.15) — Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante.

Resumen de hechos y conceptos

1. Energía es la capacidad para realizar un trabajo. Existen muchas formas de energía y se convierten entre sí. La ley de la conservación de la energía establece que es constante la cantidad total de energía del universo.
2. Un proceso que libera calor hacia los alrededores es exotérmico; un proceso que absorbe calor de los alrededores es endotérmico.
3. El cambio en entalpía (ΔH, generalmente expresado en kilojoules) es una medida del calor de reacción (o de cualquier otro proceso) a presión constante.
4. Los calorímetros a volumen y presión constantes se utilizan para medir los cambios de calor que ocurren en los procesos físicos y químicos.
5. La ley de Hess establece que el cambio total de entalpía en una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos individuales que conducen a la reacción total.
6. La entalpía estándar de una reacción se calcula a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos.
7. El calor de disolución de un compuesto iónico en agua es la suma de la energía reticular del compuesto y del calor de hidratación. La magnitud relativa de estas dos cantidades determina si el proceso de disolución es endotérmico o exotérmico. El calor de dilución es el calor absorbido o liberado cuando se diluye una disolución.
8. El estado de un sistema se define por algunas propiedades, como composición, volumen, temperatura y presión. Estas propiedades son llamadas funciones de estado.
9. El cambio en una función de estado para un sistema depende sólo del estado inicial y final del sistema y no de la ruta por la que se llevó a cabo dicho cambio. La energía es una función de estado; el trabajo y el calor no son funciones de estado.
10. La energía puede convertirse de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir (primera ley de la termodinámica). La química se interesa principalmente en la energía térmica, eléctrica y mecánica, que por lo general están relacionadas con el trabajo presión-volumen.
11. La entalpía es una función de estado. Un cambio en la entalpía ΔH es igual a $\Delta E + P\Delta V$ para un proceso a presión constante.

Palabras clave

Entalpía, p. 208
Entalpía de disolución ($\Delta H^\circ_{disolución}$), p. 222
Entalpía de reacción ($\Delta H_{reacción}$), p. 209
Entalpía estándar de formación (ΔH°_f), p. 218
Entalpía estándar de reacción ($\Delta H^\circ_{reacción}$), p. 218
Estado de un sistema, p. 225
Estado estándar, p. 218
Función de estado, p. 225
Ley de Hess, p. 220
Ley de la conservación de la energía, p. 206
Primera ley de la termodinámica, p. 226
Proceso endotérmico, p. 208
Proceso exotérmico, p. 207
Sistema, p. 207
Sistema abierto, p. 207
Sistema aislado, p. 207
Sistema cerrado, p. 207
Termodinámica, p. 225
Termoquímica, p. 207
Trabajo, p. 206

Preguntas y problemas

La naturaleza de la energía y tipos de energía

Preguntas de repaso

6.1 Defina y proporcione un ejemplo de cada uno de los siguientes términos: energía térmica, energía química, energía potencial, energía cinética, ley de la conservación de la energía.

6.2 ¿Cuáles son las unidades de energía utilizadas comúnmente en química?

6.3 Un camión que viaja a 60 kilómetros por hora se detiene por completo ante una señal de tránsito. ¿Este cambio en la velocidad viola la ley de la conservación de la energía? Explique.

6.4 Describa la conversión de energía que ocurre en los siguientes procesos: *a*) Lanzar una pelota al aire y atraparla. *b*) Encender una linterna. *c*) Subir a una montaña y bajarla esquiando. *d*) Encender un cerillo y dejarlo quemarse.

Cambios de energía en las reacciones químicas

Preguntas de repaso

6.5 ¿Qué es calor? ¿Cuál es la diferencia entre calor y energía térmica? ¿En qué condiciones se transfiere el calor de un sistema a otro?

6.6 Explique los siguientes términos: termoquímica, sistema, alrededores, sistema abierto, sistema cerrado, sistema aislado, proceso exotérmico, proceso endotérmico.

6.7 La estequiometría se basa en la ley de la conservación de la masa. ¿En cuál ley se basa la termoquímica?

6.8 Describa dos procesos exotérmicos y dos endotérmicos.

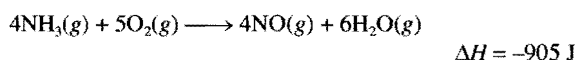
Entalpía

Preguntas de repaso

6.9 Escriba una expresión para la entalpía de una reacción en función de las entalpías de reactivos y productos. ¿En qué condiciones el calor de una reacción es igual al cambio de entalpía de la reacción?

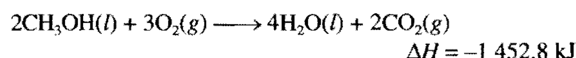
6.10 Al escribir las ecuaciones termoquímicas, ¿por qué es importante indicar el estado físico (es decir, gaseoso, líquido, sólido o acuoso) de cada sustancia?

6.11 Explique la siguiente ecuación termoquímica:



$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g) \qquad \Delta H = -905 \text{ J}$$

6.12 Considere la siguiente reacción:



$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 4H_2O(l) + 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -1\,452.8 \text{ kJ}$$

¿Cuál es el valor de ΔH si *a*) la ecuación se multiplica por 2, *b*) se invierte la dirección de la reacción de manera que los productos se convierten en reactivos y viceversa, *c*) se forma vapor de agua como producto en lugar de agua líquida?

Calorimetría

Preguntas de repaso

6.13 ¿Cuál es la diferencia entre calor específico y capacidad calorífica? ¿Cuáles son las unidades de estas dos cantidades? ¿Cuál es la propiedad intensiva y cuál la extensiva?

6.14 Considere dos metales A y B, cada uno con una masa de 100 g y ambos a una temperatura inicial de 20°C. El calor específico de A es mayor que el de B. En las mismas condiciones de calentamiento, ¿cuál metal requiere más tiempo para alcanzar una temperatura de 21°C?

6.15 Defina calorimetría y describa dos calorímetros de uso común.

6.16 En una medición calorimétrica, ¿por qué es importante conocer la capacidad calorífica del calorímetro?

Problemas

6.17 Un trozo de plata con una masa de 362 g tiene una capacidad calorífica de 85.7 J/°C. ¿Cuál es el calor específico de la plata?

6.18 Un trozo de 6.22 kg de cobre metálico se calienta desde 20.5°C hasta 324.3°C. Calcule el calor absorbido (en kJ) por el metal.

6.19 Calcule la cantidad de calor liberado (en kJ) por 366 g de mercurio cuando se enfría desde 77.0°C hasta 12.0°C.

6.20 Una hoja de oro que pesa 10.0 g y se encuentra a una temperatura de 18.0°C se coloca sobre una hoja de hierro que pesa 20.0 g y que está a una temperatura de 55.6°C. ¿Cuál es la temperatura final de la combinación de los dos metales? Suponga que no hay pérdida de calor hacia los alrededores. (*Sugerencia*: El calor ganado por el oro debe ser igual al calor perdido por el hierro.)

6.21 Una muestra de 0.1375 g de magnesio sólido se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante que tiene una capacidad calorífica de 1 769 J/°C. El calorímetro contiene exactamente 300 g de agua y el aumento de la temperatura es de 1.126°C. Calcule el calor liberado por la combustión del Mg, en kJ/g y en kJ/mol.

6.22 Una muestra de 2.00×10^2 mL de HCl 0.862 *M* se mezcla con 2.00×10^2 mL de $Ba(OH)_2$ 0.431 *M* en un calorímetro a presión constante que tiene una capacidad calorífica de 453

J/°C. La temperatura inicial de las disoluciones de HCl y $Ba(OH)_2$ es la misma, 20.48°C. Para el proceso



$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

el calor de neutralización es –56.2 kJ. ¿Cuál es la temperatura final de la disolución mezclada?

Entalpía estándar de formación y de reacción

Preguntas de repaso

6.23 ¿Cuál es el significado de la condición de estado estándar?

6.24 ¿Cómo se determina el valor de la entalpía estándar de un elemento y de un compuesto?

6.25 ¿Cuál es el significado de entalpía estándar de reacción?

6.26 Escriba la ecuación para calcular la entalpía de una reacción. Defina todos los términos.

6.27 Enuncie la ley de Hess. Explique, con un ejemplo, la utilidad de la ley de Hess en termoquímica.

6.28 Describa cómo utilizan los químicos la ley de Hess para determinar el valor de ΔH_f° de un compuesto midiendo su calor (entalpía) de combustión.

Problemas

6.29 ¿Cuál de los siguientes valores de entalpía estándar de formación es diferente de cero a 25°C? $Na(s)$, $Ne(g)$, $CH_4(g)$, $S_8(s)$, $Hg(l)$, $H(g)$.

6.30 Los valores de ΔH_f° de los dos alótropos del oxígeno, O_2 y O_3 son 0 y 142.2 kJ/mol, respectivamente, a 25°C. ¿Cuál es la forma más estable a esta temperatura?

6.31 ¿Cuál cantidad negativa es mayor a 25°C: ΔH_f° para $H_2O(l)$ o ΔH_f° para $H_2O(g)$?

6.32 Prediga el valor de ΔH_f° (mayor que, menor que o igual a cero) para los siguientes pares de elementos a 25°C: *a*) $Br_2(g)$; $Br_2(l)$, *b*) $I_2(g)$; $I_2(s)$.

6.33 En general, los compuestos con valores negativos de ΔH_f° son más estables que aquéllos con valores de ΔH_f° positivos. El $H_2O_2(l)$ tiene un valor negativo de ΔH_f° (véase tabla 6.3). ¿Por qué, entonces, el $H_2O_2(l)$ tiene tendencia a descomponerse en $H_2O(l)$ y $O_2(g)$?

6.34 Sugiera algunas formas (con las ecuaciones apropiadas) que permitan medir los valores de ΔH_f° de $Ag_2O(s)$ y $CaCl_2(s)$ a partir de sus elementos. No es necesario hacer cálculos.

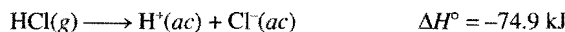
6.35 Calcule el calor de descomposición para el siguiente proceso a presión constante y 25°C:



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

(Busque la entalpía estándar de formación de reactivos y productos en la tabla 6.3.)

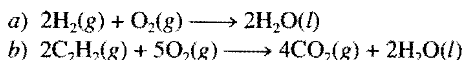
6.36 La entalpía estándar de formación de iones en disoluciones acuosas se obtiene asignando, arbitrariamente, un valor de cero para los iones H^+, es decir, $\Delta H_f^\circ\,[H^+(ac)] = 0$. *a*) Para la siguiente reacción



$$HCl(g) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H^\circ = -74.9 \text{ kJ}$$

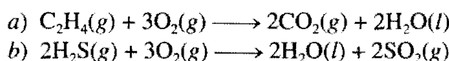
calcule ΔH_f° para los iones Cl^-. *b*) Sabiendo que ΔH_f° para los iones OH^- es –229.6 kJ, calcule la entalpía de neutralización cuando 1 mol de un ácido monoprótico fuerte (como el HCl) se titula con 1 mol de una base fuerte (como KOH) a 25°C.

6.37 Calcule el calor de combustión para cada una de las siguientes reacciones, a partir de las entalpías estándar de formación que se encuentran en el apéndice 3:



a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$
b) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

6.38 Calcule el calor de combustión para cada una de las siguientes reacciones, a partir de las entalpías estándar de formación que se encuentran en el apéndice 3.



a) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$
b) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$

6.39 Metanol, etanol y *n*-propanol son tres alcoholes comunes. Cuando se quema en el aire 1.00 g de cada uno de estos alcoholes se libera calor. El calor se libera de la siguiente manera: *a*) metanol (CH_3OH), –22.6 kJ; *b*) etanol (C_2H_5OH), –29.7 kJ; *c*) *n*-propanol (C_3H_7OH), –33.4 kJ. Calcule el calor de combustión de estos alcoholes en kJ/mol.

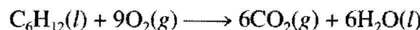
6.40 El cambio de entalpía estándar para la siguiente reacción es 436.4 kJ:



$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g)$$

Calcule la entalpía estándar de formación del hidrógeno atómico (H).

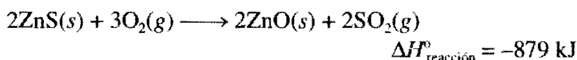
6.41 A partir de las entalpías estándar de formación, calcule $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ para la reacción



$$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Para $C_6H_{12}(l)$, $\Delta H_f^\circ = -151.9$ kJ/mol.

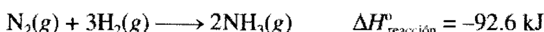
6.42 El primer paso en la recuperación industrial del zinc, a partir del mineral sulfuro de zinc, es el proceso de tostado, es decir, la conversión de ZnS en ZnO por calentamiento:



$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -879 \text{ kJ}$$

Calcule el calor liberado (en kJ) por gramo de ZnS tostado.

6.43 Determine la cantidad de calor (en kJ) que se libera cuando se producen 1.26×10^4 g de amoniaco, de acuerdo con la ecuación

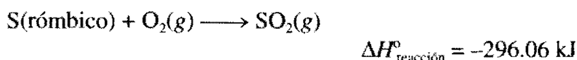


$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -92.6 \text{ kJ}$$

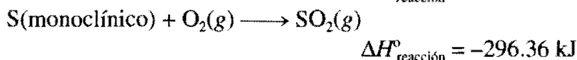
Suponga que la reacción se efectúa en condiciones estándar a 25°C.

6.44 A 850°C, el $CaCO_3$ se descompone en gran medida, produciendo CaO y CO_2. Suponiendo que los valores de ΔH_f° de reactivos y productos son iguales a 850°C que a 25°C, calcule el cambio de entalpía (en kJ) si durante una reacción se producen 66.8 g de CO_2.

6.45 A partir de los siguientes datos



$$S(\text{rómbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -296.06 \text{ kJ}$$



$$S(\text{monoclínico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -296.36 \text{ kJ}$$

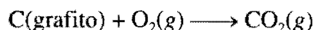
calcule el cambio de entalpía para la transformación



$$S(\text{rómbico}) \longrightarrow S(\text{monoclínico})$$

(El azufre monoclínico y el rómbico son diferentes formas alotrópicas del azufre elemental.)

6.46 A partir de los siguientes datos,



$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -393.5$ kJ



$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -285.8$ kJ



$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -3\ 119.6$ kJ

calcule el cambio de entalpía para la reacción

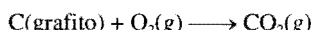


$$2C(grafito) + 3H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

6.47 De los siguientes calores de combustión,



$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -726.4$ kJ

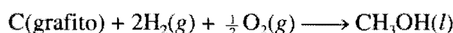


$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -393.5$ kJ



$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -285.8$ kJ

calcule la entalpía de formación del metanol (CH_3OH) a partir de sus elementos:



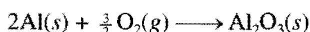
$$C(grafito) + 2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

6.48 Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción

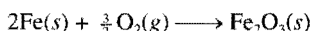


$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

sabiendo que



$2Al(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -1\ 601$ kJ



$2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = -821$ kJ

Calor de disolución y calor de dilución

Preguntas de repaso

6.49 Defina los siguientes términos: entalpía de disolución, hidratación, calor de hidratación, energía reticular y calor de dilución.

6.50 ¿Por qué la energía reticular de un sólido siempre es una cantidad positiva? ¿Por qué la hidratación de los iones siempre es una cantidad negativa?

6.51 Imagine dos compuestos iónicos, A y B. A tiene mayor valor de energía reticular que B. ¿Cuál de los dos compuestos es más estable?

6.52 El catión Mg^{2+} es más pequeño del ion Na^+ y además tiene mayor carga positiva. ¿Cuál de las dos especies tiene mayor energía de hidratación (en kJ/mol). Sugiera una explicación.

6.53 Considere la disolución de un compuesto iónico, como el fluoruro de potasio, en agua. Descomponga el proceso en los siguientes pasos: separación de cationes y aniones en fase de vapor, y la hidratación de los iones en el medio acuoso. Analice los cambios de energía asociados con cada paso. ¿Cómo depende el calor de disolución del KF de las magnitudes relativas de estas dos cantidades? ¿En qué ley se basa la relación?

6.54 ¿Por qué es peligroso agregar agua a un ácido concentrado, como el ácido sulfúrico, durante el proceso de dilución?

Primera ley de la termodinámica

Preguntas de repaso

6.55 ¿En qué ley de basa la primera ley de la termodinámica? Proporcione una explicación en relación con el convenio de los signos para la ecuación $\Delta E = q + w$.

6.56 Explique el significado de función de estado. Proporcione dos ejemplos de cantidades que son funciones de estado y dos que no lo son.

6.57 La energía interna de un gas ideal sólo depende de su temperatura. Analice el siguiente proceso de acuerdo con la primera ley. Se deja que una muestra de un gas ideal se expanda a temperatura constante, contra la presión atmosférica. *a)* ¿El gas realiza un trabajo sobre sus alrededores? *b)* ¿Se produce intercambio de calor entre el sistema y los alrededores? De producirse, ¿en qué dirección? *c)* ¿Cuál es ΔE del gas para este proceso?

6.58 A presión constante, ¿en cuáles de las siguientes reacciones el sistema realiza trabajo sobre sus alrededores? ¿En cuáles lo realizan los alrededores sobre el sistema? ¿En cuáles no se realiza trabajo?

a) $Hg(l) \longrightarrow Hg(g)$
b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
c) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$
d) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$

Problemas

6.59 Un gas se expande y realiza un trabajo *P-V* sobre los alrededores igual a 325 J. Al mismo tiempo, absorbe 127 J de calor de sus alrededores. Calcule el cambio de energía del gas.

6.60 El trabajo realizado para comprimir un gas es de 74 J. Como resultado, libera 26 J de calor hacia los alrededores. Calcule el cambio de energía del gas.

6.61 Calcule el trabajo realizado cuando se disuelven 50.0 g de estaño en un exceso de ácido a 1.00 atm y 25°C:



$$Sn(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Suponga un comportamiento de gas ideal.

6.62 Calcule el trabajo realizado, en joules, cuando se evapora 1.0 mol de agua a 1.0 atm y 100°C. Suponga que el volumen del agua líquida es despreciable comparado con el volumen del vapor a 100°C. Infiera un comportamiento de gas ideal.

Problemas adicionales

6.63 El convenio arbitrario de asignar el valor de entalpía cero para la forma más estable de cada elemento en el estado estándar de 25°C es una manera conveniente de manejar las entalpías de reacción. Explique por qué no puede aplicarse este convenio a las reacciones nucleares.

6.64 Considere las dos reacciones siguientes:



$A \longrightarrow 2B$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H_1$



$A \longrightarrow C$ $\quad \Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H_2$

Determine el cambio de entalpía para el proceso



$$2B \longrightarrow C$$

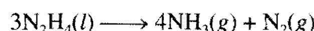
6.65 El cambio de entalpía estándar $\Delta H°$ para la descomposición térmica del nitrato de plata es +78.67 kJ, de acuerdo con la siguiente ecuación:



$$AgNO_3(s) \longrightarrow AgNO_2(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

La entalpía estándar de formación del $AgNO_3(s)$ es −123.02 kJ/mol. Calcule la entalpía estándar de formación del $AgNO_2(s)$.

6.66 La hidrazina, N_2H_4, se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:



$$3N_2H_4(l) \longrightarrow 4NH_3(g) + N_2(g)$$

a) Si la entalpía estándar de formación de la hidrazina es 50.42 kJ/mol, calcule $\Delta H°$ para su descomposición. *b)* Tanto la hidrazina como el amoniaco se queman en oxígeno para producir $H_2O(l)$ y $N_2(g)$. Escriba ecuaciones balanceadas para cada uno de estos procesos y calcule $\Delta H°$ para cada uno de ellos. Tomando como base la masa (por kg), ¿cuál sería mejor combustible, la hidrazina o el amoniaco?

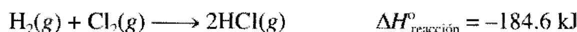
6.67 Considere la reacción



$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H°_{\text{reacción}} = -92.6\ \text{kJ}$$

Si 2.0 moles de N_2 reaccionan con 6.0 moles de H_2 para formar NH_3, calcule el trabajo realizado (en joules) contra una presión de 1.0 atm a 25°C. ¿Cuál es el ΔE para esta reacción? Suponga que la reacción es completa.

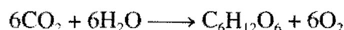
6.68 Considere la reacción



$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \qquad \Delta H°_{\text{reacción}} = -184.6\ \text{kJ}$$

Si 3 moles de H_2 reaccionan con 3 moles de Cl_2 para formar HCl, calcule el trabajo realizado (en joules) contra una presión de 1.0 atm a 25°C. ¿Cuál es el ΔE para esta reacción? Suponga que la reacción es completa.

6.69 En la fotosíntesis se produce glucosa, $C_6H_{12}O_6$, y oxígeno a partir de dióxido de carbono y agua:



$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

a) ¿Cómo se puede determinar experimentalmente el valor de $\Delta H°_{\text{reacción}}$ para esta reacción? *b)* La radiación solar produce alrededor de 7.0×10^{14} kg de glucosa al año en la Tierra. ¿Cuál es el cambio de $\Delta H°$ correspondiente?

6.70 Una muestra de 2.10 moles de ácido acético cristalino, inicialmente a 17.0°C, se deja fundir a 17.0°C y posteriormente se calienta a 118.1°C (su punto de ebullición normal) a 1.00 atm. La muestra se deja evaporar a 118.1°C y rápidamente se enfría a 17.0°C, cristalizándose de nuevo. Calcule $\Delta H°$ para el proceso total descrito.

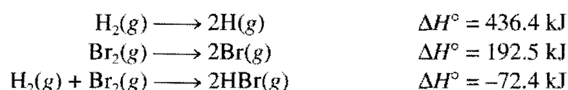
6.71 Calcule el trabajo realizado, en joules, por la reacción



$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$

cuando 0.34 g de Na reaccionan con agua para formar hidrógeno gaseoso a 0°C y 1.0 atm.

6.72 Se cuenta con los siguientes datos:



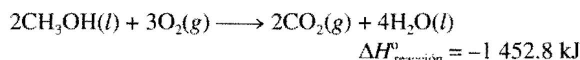
$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad \Delta H° = 436.4\ \text{kJ}$$
$$Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g) \qquad \Delta H° = 192.5\ \text{kJ}$$
$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g) \qquad \Delta H° = -72.4\ \text{kJ}$$

Calcule $\Delta H°$ para la reacción



$$H(g) + Br(g) \longrightarrow HBr(g)$$

6.73 El metanol (CH_3OH) es un disolvente orgánico que también se utiliza como combustible en algunos motores de automóviles. Calcule la entalpía estándar para la formación del metanol, a partir de los siguientes datos:



$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H°_{\text{reacción}} = -1\,452.8\ \text{kJ}$$

6.74 Se coloca una muestra de 44.0 g de un metal desconocido, a 99.0°C, en un calorímetro a presión constante que contiene 80.0 g de agua a 24.0°C. Se encontró que la temperatura final del sistema fue de 28.4°C. Calcule el calor específico del metal. (La capacidad calorífica del calorímetro es 12.4 J/°C.)

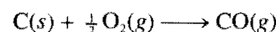
6.75 Una muestra de 1.00 mol de amoniaco a 14.0 atm y 25°C que se encuentra en un cilindro cerrado con un pistón móvil, se expande contra una presión externa constante de 1.00 atm. Cuando alcanza el equilibrio, la presión y el volumen del gas son 1.00 atm y 23.5 L, respectivamente. *a)* Calcule la temperatura final de la muestra. *b)* Calcule q, w y ΔE para el proceso. El calor específico del amoniaco es 0.0258 J/g · °C.

6.76 El "gas productor" (monóxido de carbono) se prepara haciendo pasar aire sobre coque calentado al rojo:



$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

El gas de agua (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) se prepara haciendo pasar vapor de agua sobre coque calentado al rojo:

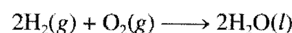


$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

Durante muchos años, tanto el gas productor como el gas de agua se utilizaron como combustibles industriales y domésticos. La producción de estos gases en gran escala se hacía de manera alterna, es decir, primero se obtenía gas productor, luego gas de agua y así sucesivamente. Utilizando un razonamiento termoquímico, explique por qué se eligió este procedimiento.

6.77 Compare el calor producido por la combustión completa de 1 mol de metano (CH_4) con el calor producido por la combustión de un mol de gas de agua (0.50 moles de H_2 y 0.50 moles de CO), en las mismas condiciones. A partir de su respuesta, ¿sería preferible utilizar metano en lugar de gas de agua como combustible? Sugiera otras dos razones que expliquen la preferencia del metano sobre el gas de agua como combustible.

6.78 La llamada economía del hidrógeno se basa en la producción del hidrógeno a partir de agua, utilizando la energía solar. El gas se quema posteriormente como combustible:



$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

La ventaja principal de utilizar hidrógeno como combustible es que no contamina. Una gran desventaja es que, al ser un gas, es más difícil de almacenar que los líquidos o sólidos. Calcule el volumen de hidrógeno gaseoso, a 25°C y

1.00 atm, que se requiere para producir una cantidad de energía equivalente a la que se produce por la combustión de un galón de octano (C_8H_{18}). La densidad del octano es 2.66 kg/gal y su entalpía estándar de formación es −249.9 kJ/mol.

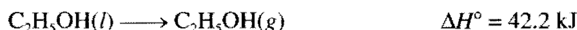
6.79 Tanto el etanol (C_2H_5OH) como la gasolina (que se supone que está constituida en su totalidad por octano, C_8H_{18}) se utilizan como combustibles para automóviles. Si la gasolina se vende a 1.20 dólares/gal, ¿cuál debe ser el precio del etanol para proporcionar la misma cantidad de calor por dólar? La densidad y ΔH_f° del octano son 0.7025 g/mL y −249.9 kJ/mol, y los del etanol son 0.7894 g/mL y −277.0 kJ/mol, respectivamente. 1 gal = 3.785 L.

6.80 ¿Qué volumen de etano (C_2H_6), medido a 23.0°C y 752 mmHg, se requiere para calentar 855 g de agua desde 25.0°C hasta 98.0°C?

6.81 Si la energía se conserva, ¿cómo es posible que se presente una crisis energética?

6.82 El calor de evaporación de un líquido (ΔH_{evap}) es la energía que se requiere para evaporar 1.00 g del líquido en su punto de ebullición. En un experimento, se colocaron 60.0 g de nitrógeno líquido (punto de ebullición −196°C) en un vaso desechable de espuma de poliuretano que contiene 2.00 × 10^2 g de agua a 55.3°C. Calcule el calor molar de evaporación del nitrógeno líquido si la temperatura final del agua es 41.0°C.

6.83 Explique por qué se experimenta una sensación de enfriamiento cuando se frota etanol sobre la piel, sabiendo que



$$C_2H_5OH(l) \longrightarrow C_2H_5OH(g) \qquad \Delta H^\circ = 42.2 \text{ kJ}$$

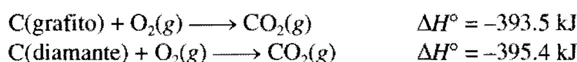
6.84 ¿Para cuáles de las siguientes reacciones $\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H_f^\circ$?

a) $H_2(g) + S(\text{rómbico}) \longrightarrow H_2S(g)$
b) $C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
c) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow H_2O(l) + Cu(s)$
d) $O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$

6.85 Calcule el trabajo realizado (en joules) cuando se congela 1.0 mol de agua a 0°C y 1.0 atm. Los volúmenes de un mol de agua y de hielo son 0.0180 L y 0.0196 L, respectivamente.

6.86 Una muestra de 0.020 moles de un gas inicialmente con un volumen de 0.050 L a 20°C se expande a temperatura constante hasta un volumen de 0.50 L. Calcule el trabajo realizado (en joules) por el gas si se expande *a)* contra el vacío y *b)* contra una presión constante de 0.20 atm. *c)* Si el gas del inciso *b)* se expande hasta que su presión se iguala a la presión externa, ¿cuál será su volumen final al detenerse la expansión y cuál será el trabajo realizado?

6.87 Calcule la entalpía estándar de formación del diamante, sabiendo que

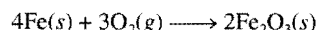


$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393.5 \text{ kJ}$$
$$C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -395.4 \text{ kJ}$$

6.88 *a)* Para lograr una mayor eficiencia, el congelador de un refrigerador debe estar repleto de alimentos. ¿Cuál es la base termoquímica de esta recomendación? *b)* Empezando a la misma temperatura, el té y el café permanecen calientes durante más tiempo en un termo que una sopa de pasta en caldo de pollo. Sugiera una explicación.

6.89 Calcule el cambio de entalpía estándar para el proceso de fermentación. (Véase problema 3.66.)

6.90 Los esquiadores y la gente que realiza actividades a la intemperie en climas fríos, disponen de ciertos hornos portátiles. La envoltura de papel del paquete, permeable al aire, contiene una mezcla de hierro en polvo, cloruro de sodio y otros componentes, todo humedecido con un poco de agua. La reacción exotérmica que produce el calor es muy común, esto es, la formación de herrumbre a partir del hierro:



$$4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

Cuando se retira la envoltura de plástico, las moléculas de O_2 penetran a través del papel, provocando el inicio de la reacción. Un recipiente común contiene 250 g de hierro para calentar las manos o los alimentos durante más de 4 horas. ¿Cuánto calor (en kJ) se produce por esta reacción? (*Sugerencia*: véanse los valores de ΔH_f° en el apéndice 3.)

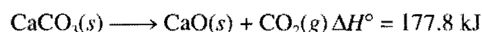
6.91 Una persona come 0.50 libras de queso (lo que representa una energía de 4 000 kJ). Suponga que no almacena energía en su cuerpo. ¿Qué masa de agua (en gramos) es necesario que transpire para mantener su temperatura original? (Se necesitan 44.0 kJ para evaporar 1 mol de agua.)

6.92 Se calcula que el volumen total del océano Pacífico es de 7.2 × 10^8 km^3. Una bomba atómica mediana produce 1.0 3 10^{15} J de energía al hacer explosión. Calcule el número de bombas atómicas que se necesitan para liberar la cantidad suficiente de energía capaz de aumentar la temperatura del agua del océano Pacífico 1°C.

6.93 Una muestra de 19.2 g de hielo seco (dióxido de carbono sólido) se deja sublimar (evaporar) en un aparato como el que se muestra en la figura 6.10. Calcule el trabajo de expansión realizado en contra de una presión externa constante de 0.995 atm y a una temperatura constante de 22°C. Suponga que el volumen inicial del hielo seco es despreciable y que el CO_2 se comporta como un gas ideal.

6.94 La entalpía de combustión del ácido benzoico (C_6H_5COOH) por lo general se utiliza como estándar para la calibración de bombas calorimétricas a volumen constante; su valor, determinado con exactitud, es de −3 226.7 kJ/mol. Cuando se queman 1.9862 g de ácido benzoico, la temperatura aumenta desde 21.84°C hasta 25.67°C. ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro? (Suponga que la cantidad de agua que rodea al calorímetro es exactamente de 2 000 g.)

6.95 El término cal incluye óxido de calcio (CaO, también llamado cal viva) e hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$, también llamado cal apagada]. Se utiliza en siderurgia para eliminar impurezas ácidas, en el control de la contaminación del aire para eliminar óxidos ácidos como el SO_2 y en el tratamiento del agua. La cal viva se prepara industrialmente calentando piedra caliza ($CaCO_3$) a una temperatura superior a 2 000°C:



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \, \Delta H^\circ = 177.8 \text{ kJ}$$

La cal apagada se produce tratando la cal viva con agua:

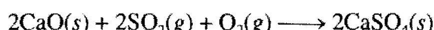


$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \qquad \Delta H^\circ = -65.2 \text{ kJ}$$

La reacción exotérmica de la cal viva con el agua, así como los calores específicos tan bajos tanto de la cal viva (0.946 J/g · °C) como de la cal apagada (1.20 J/g · °C), hacen que sea peligroso almacenar y transportar la cal en recipientes

de madera. Los barcos de vela hechos de madera, que transportan cal pueden incendiarse si accidentalmente el agua penetra en las bodegas. *a*) Si una muestra de 500 g de agua reacciona con una cantidad equimolar de CaO (ambos a una temperatura inicial de 25°C), ¿cuál es la temperatura final del producto $Ca(OH)_2$? Suponga que el producto absorbe todo el calor liberado en la reacción. *b*) Conociendo que las entalpías estándar de formación de CaO y H_2O son –635.6 kJ/mol y –285.8 kJ/mol, respectivamente, calcule la entalpía estándar para la formación de $Ca(OH)_2$.

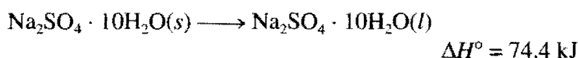
6.96 El óxido de calcio (CaO) se utiliza para eliminar el dióxido de azufre que se genera en las plantas de combustión de carbón:



$$2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s)$$

Calcule el cambio de entalpía de este proceso si diariamente se eliminan 6.6×10^5 g de SO_2.

6.97 La sal de Glauber, sulfato de sodio decahidratado ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) tiene una transición de fase (es decir, de fusión o de congelación) a una temperatura útil de 32°C:



$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \longrightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(l) \qquad \Delta H° = 74.4 \text{ kJ}$$

Por esta razón, este compuesto se utiliza para regular la temperatura en los hogares. Se coloca en bolsas de plástico en el techo de una habitación. Durante el día, el proceso de fusión que es endotérmico absorbe calor de los alrededores, enfriando la habitación. Durante la noche, libera calor mientras se congela. Calcule la masa de sal de Glauber, en kilogramos, que se necesita para disminuir 8.2°C la temperatura del aire de una habitación a 1.0 atm. Las dimensiones de la habitación son 2.80 m × 10.6 m × 17.2 m, el calor específico del aire es 1.2 J/g · °C y la masa molar del aire puede tomarse como 29.0 g/mol.

6.98 Un globo de 16 m de diámetro se infla con helio a 18°C. *a*) Calcule la masa de He en el globo, suponiendo un comportamiento ideal. *b*) Calcule el trabajo realizado (en joules) durante el proceso de inflado si la presión atmosférica es de 98.7 kPa.

6.99 Se adiciona un exceso de zinc metálico a 50.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M* en un calorímetro a presión constante como el que se muestra en la figura 6.7. Como resultado de la reacción



$$Zn(s) + 2Ag^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

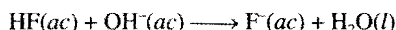
la temperatura se eleva de 19.25°C a 22.17°C. Si la capacidad calorífica del calorímetro es 98.6 J/°C, calcule el cambio de entalpía para la reacción anterior con una base molar. Suponga que la densidad y el calor específico de la disolución son las mismas que las del agua e ignore los calores específicos de los metales.

6.100 *a*) Una persona bebe cuatro vasos de agua fría (3.0°C) diariamente. El volumen de cada vaso es 2.5×10^2 mL. ¿Cuánto calor (en kJ) tiene que suministrar el cuerpo para elevar la temperatura del agua a 37°C, que es la temperatura corporal? *b*) ¿Cuánto calor pierde el cuerpo si se ingieren 8.0×10^2 g de nieve a 0°C para quitar la sed? (La cantidad de calor necesario para fundir la nieve es 6.01 kJ/mol.)

6.101 Un manual para conductores establece que la distancia para detenerse se cuadriplica conforme se duplica la velocidad; es decir, si un automóvil con una velocidad de 25 millas por hora recorre 30 pies antes de detenerse, entonces un automóvil con una velocidad de 50 millas por hora recorrerá 120 pies antes de detenerse. Justifique esto utilizando la mecánica y la primera ley de la termodinámica. [Suponga que cuando un automóvil se detiene, su energía cinética ($\frac{1}{2}$ mu^2) se convierte totalmente en calor.]

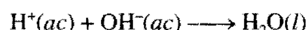
6.102 La entalpía estándar de formación de HF(*ac*), a 25°C, es –320.1 kJ/mol; de $OH^-(ac)$ es –229.6 kJ/mol; de $F^-(ac)$ es –329.1 kJ/mol y de $H_2O(l)$ es –285.8 kJ/mol.

a) Calcule la entalpía estándar de neutralización de HF(*ac*):



$$HF(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow F^-(ac) + H_2O(l)$$

b) Utilizando el valor de –56.2 kJ como el cambio de entalpía estándar para la reacción



$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción



$$HF(ac) \longrightarrow H^+(ac) + F^-(ac)$$

6.103 ¿Por qué el frío, el aire húmedo y caliente, y el aire húmedo son más desagradables que el aire seco a la misma temperatura? (Los calores específicos del vapor de agua y del aire son aproximadamente 1.9 J/g · °C y 1.0 J/g · °C, respectivamente.)

6.104 A partir de la entalpía de formación del CO_2 y de la siguiente información, calcule la entalpía estándar de formación del monóxido de carbono (CO).



$$CO(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283.0 \text{ kJ}$$

¿Por qué no es posible obtenerlo directamente, midiendo la entalpía de la siguiente reacción?



$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

6.105 Una persona que pesa 46 kg bebe aproximadamente 500 g de leche, que tiene un valor "calórico" aproximado de 3.0 kJ/g. Si sólo 17% de la energía de la leche se convierte en trabajo mecánico, ¿hasta qué altura (en metros) podrá subir dicha persona, basándose en esta cantidad de energía? [*Sugerencia*: el trabajo realizado durante el ascenso está dado por *mgh*, donde *m* es la masa (en kilogramos), *g* es la aceleración gravitacional (9.8 m/s²) y *h* es la altura (en metros).]

6.106 La altura de las cataratas de Niágara, hacia el lado de los Estados Unidos de América, es de 51 metros. *a*) Calcule la energía potencial de 1.0 g de agua en la parte alta de las cataratas en relación con el nivel del piso. *b*) ¿Cuál es la velocidad de caída del agua si toda la energía potencial se convierte en energía cinética? *c*) ¿Cuál sería el aumento en la temperatura del agua si toda la energía cinética se transformara en calor? (Consulte la sugerencia del problema anterior.)

6.107 En el siglo XIX, dos científicos llamados Dulong y Petit observaron que para un elemento sólido, el producto de su masa molar por su calor específico es aproximadamente 25 J/°C. Esta observación, actualmente conocida como ley de Dulong y Petit, se utilizó para calcular el calor específico de los metales. Verifique la ley para los metales que se encuentran en

la tabla 6.1. La ley no se cumple para uno de los metales. ¿De cuál se trata? ¿Por qué?

6.108 Determine la entalpía estándar de formación del etanol (C_2H_5OH) a partir de su energía estándar de combustión (–1 367.4 kJ/mol).

6.109 El acetileno (C_2H_2) y el benceno (C_6H_6) tienen la misma fórmula empírica. De hecho, es posible obtener benceno a partir de acetileno, como sigue:



$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Las entalpías de combustión para C_2H_2 y C_6H_6 son –1 299.4 kJ/mol y –3 267.4 kJ/mol, respectivamente. Calcule la entalpía estándar de formación de C_2H_2 y de C_6H_6 y, con estos valores, el cambio de entalpía para la formación de C_6H_6 a partir de C_2H_2.

6.110 Se coloca un cubo de hielo a 0°C en un vaso desechable de espuma de poliuretano, que contiene 361 g de un refresco a 23°C. El calor específico del refresco es aproximadamente el mismo que el del agua. Después de que el hielo y el refresco alcanzan una temperatura de equilibrio de 0°C, permanece un poco de hielo. Determine la masa de hielo que se fundió. Ignore la capacidad calorífica del vaso desechable. (*Sugerencia*: se necesitan 334 J para fundir 1 g de hielo a 0°C.)

6.111 Una compañía de gas de Massachusetts cobra 1.30 dólares por 15 ft^3 de gas natural (CH_4) medido a 20°C y 1.0 atm. Calcule el costo de calentar 200 mL de agua (suficiente para preparar una taza de café o té) desde 20 hasta 100°C. Suponga que sólo 50% del calor generado por la combustión se utiliza para calentar el agua, el resto se pierde en los alrededores.

6.112 Calcule la energía interna de un pequeño dirigible Goodyear lleno con helio gaseoso a 1.2×10^5 Pa. El volumen del dirigible es 5.5×10^3 m^3. Si toda la energía se utiliza para calentar 10.0 ton de cobre a 21°C, calcule la temperatura final del metal. (*Sugerencia*: véase sección 5.7 como ayuda para calcular la energía interna de un gas. 1 ton = 9.072×10^5 g.)

6.113 En general, las reacciones de descomposición son endotérmicas, mientras que las reacciones de combinación son exotérmicas. Proporcione una explicación cualitativa para estas tendencias.

6.114 El acetileno (C_2H_2) se puede obtener por la reacción de carburo de calcio (CaC_2) con agua. *a*) Escriba una ecuación para la reacción. *b*) ¿Cuál es la cantidad máxima de calor (en joules) que se obtiene por la combustión de acetileno, empezando con 74.6 g de CaC_2?

6.115 Cuando se quema 1 mol de naftaleno en ($C_{10}H_8$) una bomba calorimétrica a volumen constante a 298 K, se liberan 5 150 kJ de calor. Calcule ΔE y ΔH para la reacción.

Respuestas a los ejercicios

6.1 –6.47 3 10^3 kJ. **6.2** –34.3 kJ. **6.3** –727 kJ/mol. **6.4** 22.49°C. **6.5** 86 kJ/mol. **6.6** –41.83 kJ/g. **6.7** *a*) 0, *b*) –286 J. **6.8** –63 J. **6.9** –111.7 kJ.



Misterio químico

El neumático explosivo[2]

Se suponía que era un trabajo rutinario: arreglar un neumático ponchado del automóvil de Harvey Smith. El dueño del "Garaje de Tom", Tom Lee, le dio el neumático a Jerry para que lo reparara mientras él despachaba gasolina de una bomba. Minutos después, Tom escuchó una fuerte explosión. Corrió al interior del garaje y encontró el neumático destrozado, una pared derrumbada, equipo dañado y a Jerry en el piso, inconsciente y sangrante. Por fortuna las heridas de Jerry no eran graves. Mientras se recuperaba en el hospital se aclaró el misterio del neumático explosivo.

Cuando Harvey conducía su automóvil, un neumático pasó sobre un clavo y éste se ponchó. Como es un conductor previsor, llevaba en el automóvil el recipiente de lata adecuado para la reparación instantánea de neumáticos, de modo que lo infló y llegó a casa sin problemas. El envase para arreglar neumáticos que Harvey utilizó contenía látex (hule natural) disuelto en un líquido propulsor, consistente en una mezcla de propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). El propano y el butano son gases en condiciones atmosféricas, pero existen como líquidos bajo presión en botes de lata apropiados. Al presionar la válvula se abre la lata y libera la presión interna. La mezcla hierve y forma espuma de hule, que el gas propelente inyecta dentro del neumático, para sellar el pinchazo al mismo tiempo que infla el neumático.

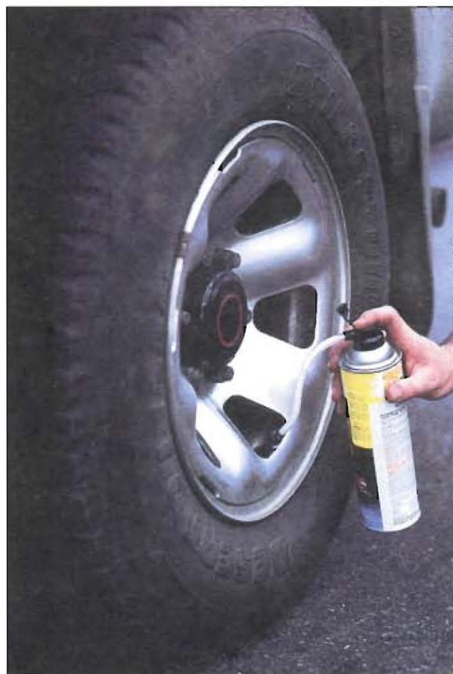
[2] Tomado con autorización de "The Exploding Tire", por Jay A. Young, CHEM MATTERS, abril 1988, pág. 12. Copyright 1995 American Chemical Society.

La presión baja en un neumático es aproximadamente de una atmósfera, es decir, alrededor de 15 libras por pulgada cuadrada (psi). Al utilizar el aerosol, Harvey infló el neumático a una presión de 35 psi, que es la presión manométrica y es la presión del neumático *por encima* de la presión atmosférica. Así, la presión total en el neumático era, realmente, de (15 + 35) psi = 50 psi. El problema de utilizar gases naturales, como el propano y el butano, como propelentes es que se inflaman con facilidad. De hecho, estos gases reaccionan en forma explosiva con el aire, a una concentración entre 2 y 9% en volumen. Jerry, consciente del riesgo que corría al reparar el neumático de Harvey, tomó precauciones para evitar un accidente. Primero sacó del neumático el exceso del gas. Después lo volvió a inflar a 35 psi con aire y repitió el procedimiento. Esto es un proceso de dilución que intenta disminuir en forma gradual la concentración de propano y butano. El hecho de que el neumático explotara significa que Jerry no diluyó los gases lo suficiente. Pero, ¿qué provocó la explosión?

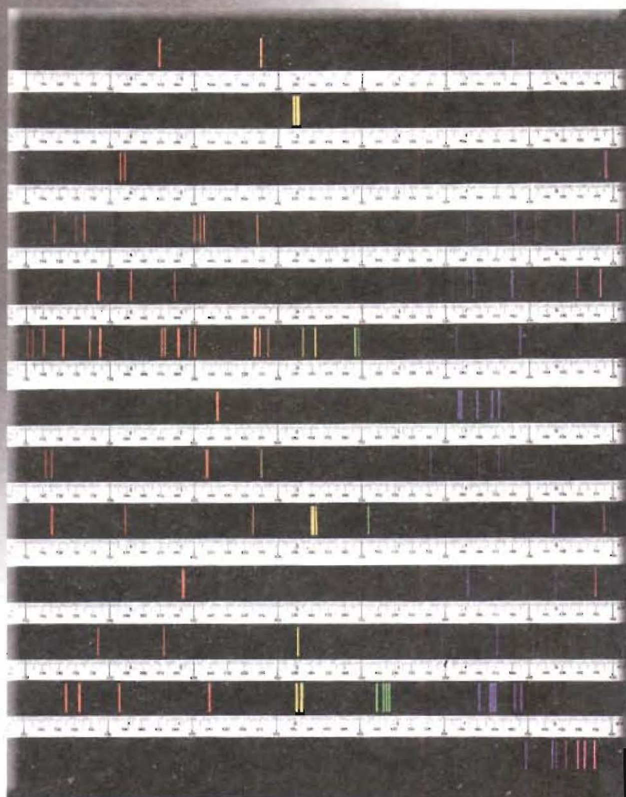
Cuando Jerry encontró el orificio del clavo en el neumático, utilizó una especie de lima, una herramienta metálica, para limpiar el neumático y quitar el sello de hule antes de aplicar el nuevo parche y el líquido sellador. Lo último que Jerry recordaba era que estaba sacando las pinzas del orificio del neumático. Lo siguiente que supo es que estaba en el hospital, lleno de heridas. Para resolver este misterio, utilice las siguientes pistas.

Pistas químicas

1. Escriba las ecuaciones balanceadas para la combustión de propano y butano. Los productos son dióxido de carbono y agua.
2. Cuando Harvey infló su neumático ponchado a 35 psi, la composición en volumen de los gases propano y butano está dada por (35 psi/50 psi) × 100%, es decir, 70%. Cuando Jerry desinfló el neumático por primera ocasión, la presión disminuyó a 15 psi, pero la composición se mantuvo a 70%. Con base en estos hechos, calcule la composición porcentual de propano y butano al final de los dos pasos desinflado-inflado. ¿Llega al intervalo de explosión?
3. El neumático de Harvey estaba reforzado con acero, explique cómo se pudo haber producido la ignición. (Un neumático reforzado con acero tiene dos cinturones de alambre de acero como refuerzo exterior y dos cinturones de cuerda de poliéster como refuerzo interior.)



Reparador instantáneo de neumáticos. En la actualidad estos productos se fabrican con sustancias no inflamables.



Espectros de emisión de varios elementos.

CAPÍTULO 7

Teoría cuántica y la estructura electrónica de los átomos

Introducción

La teoría cuántica nos ayuda a predecir y entender la función que desempeñan los electrones en la química. De cierto modo, el estudio de los átomos nos lleva a contestar las siguientes preguntas:

1. **¿Cuántos electrones están presentes en un determinado átomo?**
2. **¿Qué energía posee un determinado electrón?**
3. **¿En qué parte del átomo se encuentran los electrones?**

Las respuestas a estas preguntas tienen relación directa con el comportamiento de todas las sustancias en las reacciones químicas. Sin duda, la búsqueda de respuestas es un marco fascinante para el presente capítulo.

7.1 De la física clásica a la teoría cuántica

Los primeros intentos de los físicos del siglo XIX para comprender el comportamiento de los átomos y de las moléculas no fueron exitosos del todo. Al suponer que las moléculas se comportan como pelotas que rebotan, los físicos fueron capaces de predecir y explicar algunos fenómenos macroscópicos, como la presión que ejerce un gas. Sin embargo, este modelo no informaba del todo la estabilidad de las moléculas; es decir, no podía explicar qué fuerzas mantenían unidos a los átomos. Pasó mucho tiempo para que se descubriera —y aún más para que se aceptara— que las propiedades de los átomos y de las moléculas *no* son gobernadas por las mismas leyes físicas que rigen a los objetos más grandes.

La nueva era de la física comenzó en 1900 con el joven físico alemán Max Planck.[1] Al examinar los datos de la radiación que emitían los sólidos calentados a diferentes temperaturas, Planck descubrió que los átomos y las moléculas emiten energía sólo en cantidades discretas o *cuanta*. Los físicos siempre habían asumido que la energía es un proceso continuo y que en el proceso de radiación se podía liberar cualquier cantidad de energía. La *teoría cuántica* de Planck revolucionó la física. Sin duda, la serie de investigaciones que siguió a este descubrimiento modificó para siempre nuestro concepto de la naturaleza.

Propiedades de las ondas

Para comprender la teoría cuántica de Planck, debemos tener un cierto conocimiento acerca de la naturaleza de las ondas. Imaginemos que una ***onda*** es una *alteración vibrátil mediante la cual se transmite la energía*. Las propiedades básicas de una onda se ilustran con un tipo muy conocido de ondas: las del agua. En la figura 7.1 se muestra una gaviota flotando en el océano. Las ondas de agua se originan por la diferencia de presiones en distintos puntos de la superficie del agua. Si se examina cuidadosamente cómo se altera el movimiento de la onda de agua con el de la gaviota, encontramos que éste es periódico, es decir, se repite a intervalos regulares.

Las propiedades características de las ondas son su longitud y altura, así como el número de ondas que pasan por un determinado punto en un segundo (figura 7.2). La ***longitud de onda***, λ (lambda), es *la distancia entre puntos iguales de ondas sucesivas*. La ***frecuencia***, ν (nu), *es el número de ondas que pasan por un punto particular en un*

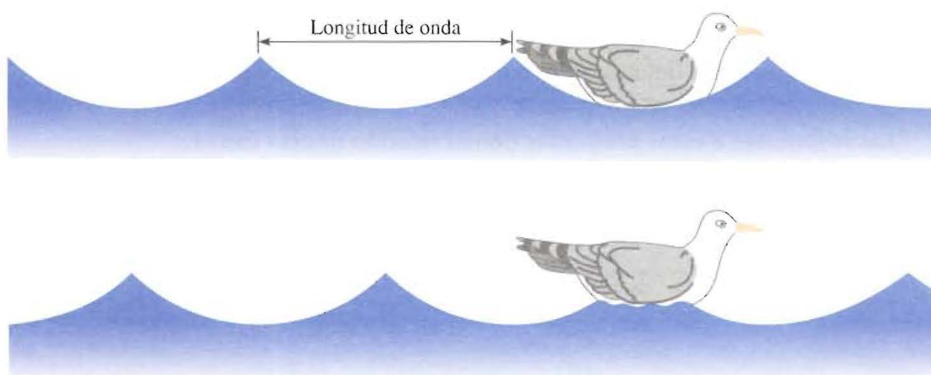


FIGURA 7.1 *Propiedades de las ondas de agua. La distancia entre dos puntos correspondientes en ondas sucesivas se denomina longitud de onda. La frecuencia es el número de veces que asciende la gaviota por unidad de tiempo. Se supone que la gaviota no hace esfuerzo alguno para desplazarse; simplemente, sube y desciende con la ola que pasa de izquierda a derecha.*

[1] Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947). Físico alemán que recibió el Premio Nobel de Física en 1918 por su teoría cuántica. Planck también hizo contribuciones importantes en la termodinámica y otras áreas de la física.

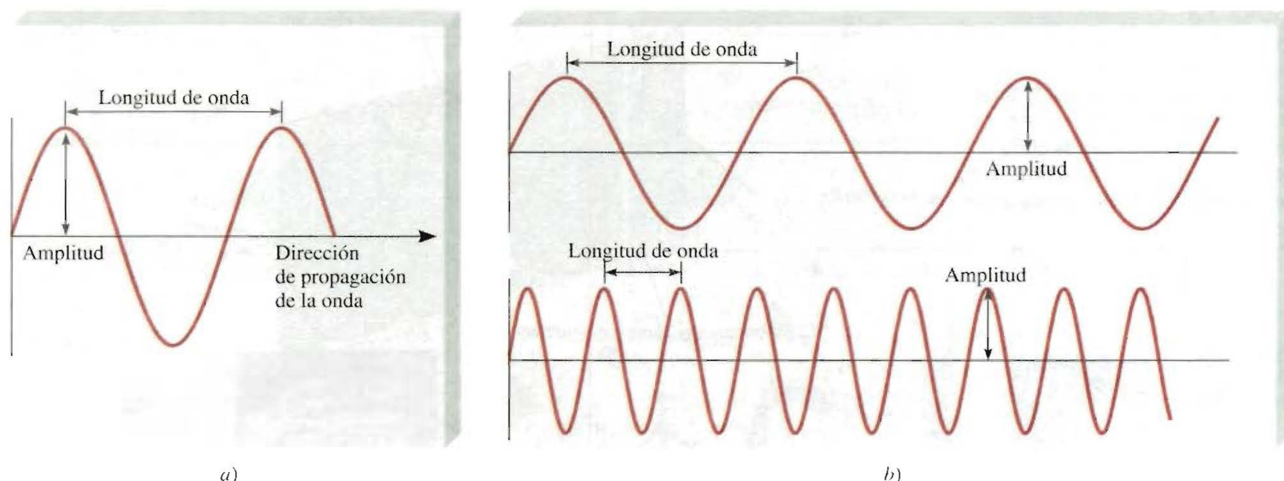


FIGURA 7.2 *a) Longitud de onda y amplitud. b) Dos ondas con distinta longitud de onda y frecuencia. La onda superior tiene una longitud de onda tres veces mayor que la de la onda inferior, pero su frecuencia es de sólo un tercio de la que tiene la onda inferior. Las dos ondas tienen la misma amplitud.*

segundo. En la figura 7.1, la frecuencia corresponde al número de veces por segundo que la gaviota completa un ciclo de ascenso y descenso. La ***amplitud*** de la onda es *la distancia vertical de la línea media a la cresta o al valle de la onda.*

La velocidad es otra de las propiedades importantes de una onda, que depende del tipo de onda y del medio en el cual viaja (por ejemplo, aire, agua o vacío). La velocidad (u) de una onda es el producto de su longitud y frecuencia:

$$u = \lambda \nu \tag{7.1}$$

El "concepto" esencial de la ecuación (7.1) se comprende mejor cuando analizamos las dimensiones físicas contenidas en los tres términos. La longitud de onda (λ) expresa la longitud de la onda, o distancia/onda. La frecuencia (ν) representa el número de ondas que pasan por un punto de referencia por unidad de tiempo, es decir, ondas/tiempo. Por tanto, el producto de estos términos tiene las dimensiones de distancia/tiempo, que es velocidad:

$$\frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{distancia}}{\text{onda}} \times \frac{\text{ondas}}{\text{tiempo}}$$

La longitud de onda se expresa de forma usual en unidades de metros, centímetros o nanómetros, y la frecuencia se mide en hertz (Hz), donde

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo/s}$$

El término "ciclo" se omite y la frecuencia se expresa como, por ejemplo, 25/s (que se lee "25 por segundo").

Ejemplo 7.1 Calcule la velocidad de una onda cuya longitud de onda y frecuencia son 17.4 cm y 87.4 Hz, respectivamente.

Razonamiento y solución Éste es un ejemplo de la aplicación directa de la ecuación (7.1),

$$\begin{aligned} u &= \lambda \nu \\ &= 17.4 \text{ cm} \times 87.4 \text{ Hz} \end{aligned}$$

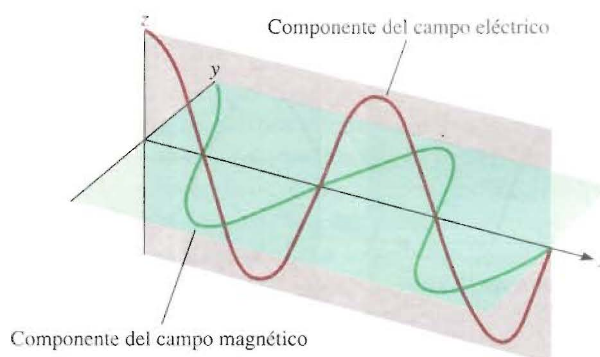


FIGURA 7.3 *Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética que viaja a lo largo del eje x. Estos dos componentes tienen la misma longitud de onda, frecuencia y amplitud, pero cada uno vibra en un plano perpendicular al del otro.*

Problema similar: 7.8.

$$u = 17.4 \text{ cm} \times 87.4/\text{s}$$
$$= 1.52 \times 10^3 \text{ cm/s}$$

Ejercicio Calcule la frecuencia (en Hz) de una onda cuya velocidad y longitud de onda son 713 m/s y 1.14 m, respectivamente.

Radiación electromagnética

A diferencia de los rayos X y las ondas de radio, las ondas de sonido y las de agua no son ondas electromagnéticas.

Existen muchos tipos de ondas, como las del agua, del sonido y de la luz. En 1873, James Clerk Maxwell propuso que la luz visible se compone de ondas electromagnéticas. De acuerdo con esta teoría, una ***onda electromagnética*** *tiene un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético.* Ambos componentes tienen la misma longitud de onda y frecuencia y, por tanto, igual velocidad, pero viajan en planos perpendiculares entre sí (figura 7.3). La trascendencia de la teoría de Maxwell estriba en que aporta una descripción matemática del comportamiento general de la luz. En particular, el modelo de Maxwell describe con exactitud cómo se puede propagar la energía en forma de radiación a través del espacio como una vibración de campos magnético y eléctrico. La ***radiación electromagnética*** es *la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas.*

En la cubierta interna de este texto se da un valor más exacto para la velocidad de la luz.

Las ondas electromagnéticas viajan alrededor de 3.00×10^8 metros por segundo o 186 000 millas por segundo en el vacío. Esta velocidad varía según el medio, pero no lo suficiente para modificar sustancialmente los cálculos. Por convención, la velocidad de las ondas electromagnéticas, que comúnmente se llama *velocidad de la luz*, se expresa con el símbolo c. La longitud de onda de las ondas electromagnéticas se expresa comúnmente en nanómetros (nm).

Ejemplo 7.2 La longitud de onda de la luz verde de un semáforo está alrededor de 522 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

Razonamiento y solución Despejando ν en la ecuación 7.1 y, puesto que se trabaja con ondas electromagnéticas, se sustituye u por c para obtener

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

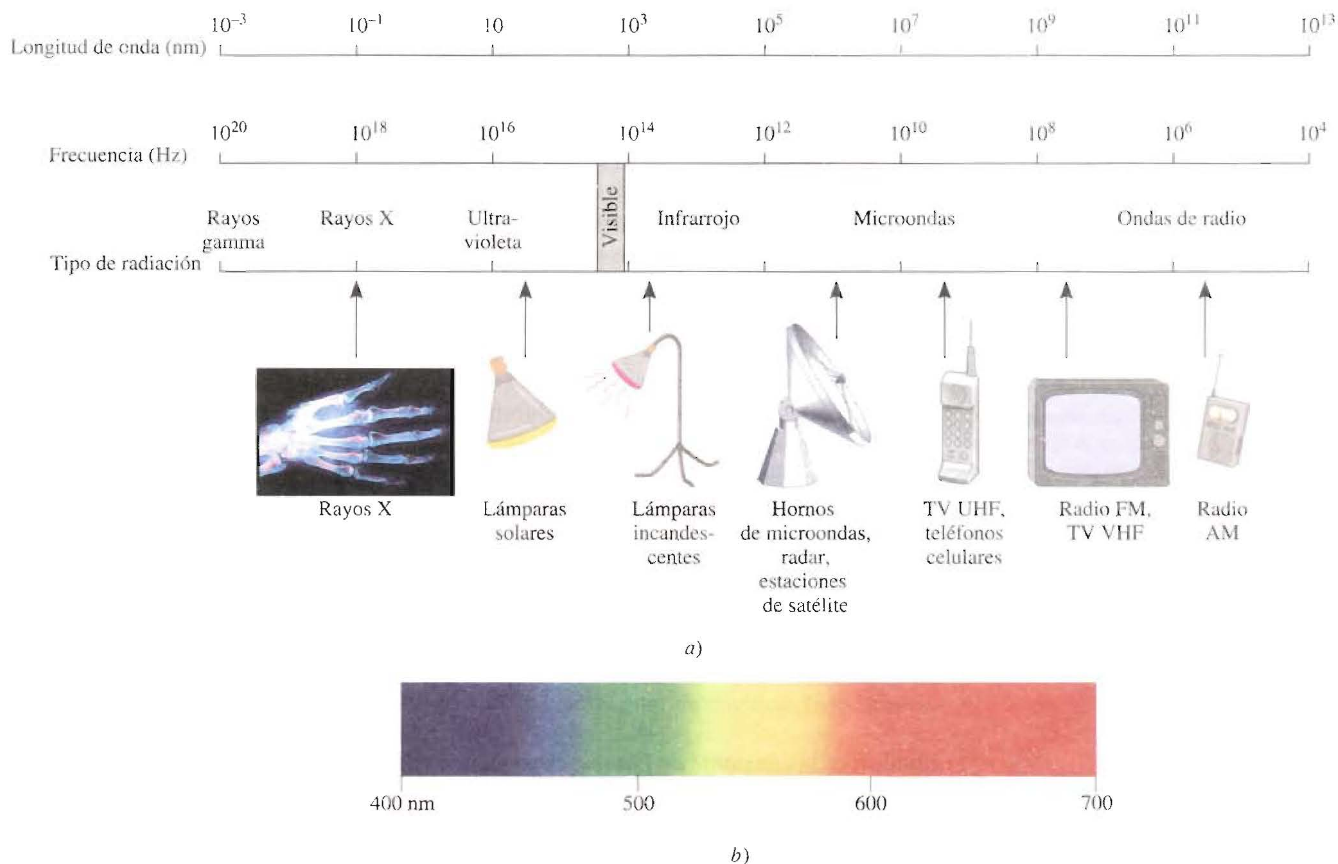


FIGURA 7.4 *a) Tipos de radiación electromagnética. Los rayos gamma tienen la frecuencia más alta y la longitud de onda más corta; las ondas de radio tienen la longitud de onda más grande y la frecuencia más baja. Los diferentes tipos de radiación abarcan un intervalo específico de longitudes de onda (y frecuencias). b) La luz visible abarca longitudes de onda que van desde 400 nm, (violeta) hasta 700 nm (rojo).*

Recuerde que 1 nm = 1×10^{-9} m (véase tabla 1.3) y que $c = 3.00 \times 10^{8}$ m/s, por tanto, se escribe

$$\nu = \frac{3.00 \times 10^{8}\text{m/s}}{522 \text{ nm} \times \dfrac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}}$$

$$= 5.75 \times 10^{14}/\text{s, o } 5.75 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Comentario Cada segundo pasan 5.75×10^{14} ondas por un punto fijo. Esta frecuencia tan alta es congruente con la enorme velocidad de la luz.

Ejercicio ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de una onda electromagnética que tiene una frecuencia de 3.64×10^{7} Hz?

Problemas similares: 7.7, 7.8.

La figura 7.4 muestra diversos tipos de radiación electromagnética con distinta longitud de onda y frecuencia. Las ondas largas de radio se transmiten mediante grandes antenas, como las que se utilizan en las telecomunicaciones. Las ondas de luz visible, más cortas, se deben al movimiento de los electrones en los átomos y moléculas. Las ondas más cortas, que también tienen la frecuencia más alta, se asocian a los rayos γ (gamma), que se forman durante los cambios ocurridos dentro del núcleo del átomo (véase capítulo 2). Como se verá en seguida, a medida que aumenta la frecuencia, la radiación es más energética. Así, la radiación ultravioleta, los rayos X y los rayos γ son radiaciones de alta energía.

Teoría cuántica de Planck

Cuando los sólidos se someten a calentamiento, emiten radiación electromagnética que abarca una amplia gama de longitudes de onda. La luz rojiza tenue de un calentador eléctrico o la luz blanca brillante de una lámpara de tungsteno son algunos ejemplos de radiación que emiten los sólidos calentados.

Las mediciones hechas en la última parte del siglo XIX, mostraron que la cantidad de energía radiante que emitía un objeto a una cierta temperatura, dependía de su longitud de onda. Sin embargo, la explicación de esta dependencia con la teoría ondulatoria establecida y con las leyes de la termodinámica no era del todo satisfactoria. Una de las teorías explicaba la dependencia de la longitud de onda corta pero no la de longitudes de onda más largas. Otra teoría explicaba la dependencia de longitudes más largas, pero no la de las cortas. Era como si faltara algo fundamental en las leyes de la física clásica.

Planck resolvió el problema con una suposición que se apartaba en forma radical de los conceptos establecidos. La física clásica asumía que los átomos y las moléculas emitían (o absorbían) cualquier cantidad arbitraria de energía radiante. En cambio, Planck proponía que los átomos y las moléculas emitían (o absorbían) energía sólo en cantidades discretas, como pequeños paquetes o cúmulos. A la *mínima cantidad de energía que se podía emitir (o absorber) en forma de radiación electromagnética*, Planck la llamó ***cuanto***. La energía E de sólo un cuanto de energía está dada por

$$E = h\nu \qquad (7.2)$$

donde h es la *constante de Planck*, cuyo valor es de 6.63×10^{-34} J s, y ν es la frecuencia de la radiación.

De acuerdo con la teoría cuántica, la energía siempre se emite en múltiplos de $h\nu$; por ejemplo, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,... etcétera, pero nunca en cantidades tales como 1.67 $h\nu$ o 4.98 $h\nu$. Cuando Planck presentó su teoría, no podía explicar por qué las energías debían ser fijas (finitas), o cuantizadas. Sin embargo, con esta hipótesis no tuvo problemas para correlacionar los datos experimentales de las emisiones de los sólidos en *toda* la gama de longitudes de onda; todas se explicaban con la teoría cuántica.

La idea de que la energía debía estar cuantizada o "empaquetada" tal vez parezca extraña, pero el concepto cuántico tiene muchas analogías. Por ejemplo, una carga eléctrica también está cuantizada; sólo puede haber múltiplos enteros de e, la carga del electrón. La materia misma está cuantizada, por el número de electrones, protones y neutrones, y el número de átomos que hay en una muestra de materia también debe ser un entero. Del mismo modo, el sistema monetario de Estados Unidos de América está basado en un "cuanto" de valor, el *penny* o centavo de dólar. Incluso los procesos que suceden en los organismos vivos están cuantizados. Los huevos que pone una gallina son cuantizados, y una gata preñada puede parir un número entero de gatitos, nunca una mitad o tres cuartos de gatito.

7.2 El efecto fotoeléctrico

En 1905, sólo cinco años después de que Planck presentara su teoría cuántica, Albert Einstein[2] utilizó la teoría para resolver otro misterio en la física: el ***efecto fotoeléctrico***,

[2] Albert Einstein (1879-1955). Físico estadunidense nacido en Alemania. Einstein es considerado por muchos como uno de los dos físicos más grandes que ha conocido el mundo (el otro es Isaac Newton). Los tres artículos que publicó en 1905 (sobre la relatividad especial, el movimiento browniano y el efecto fotoeléctrico), cuando tenía un empleo como ayudante técnico en la oficina de patentes en Berna, Suiza, influyeron profundamente en el desarrollo de la física. En 1921 recibió el Premio Nobel de Física por su explicación del efecto fotoeléctrico.

un fenómeno en el que *los electrones son expulsados desde la superficie de ciertos metales que se han expuesto a la luz de al menos una determinada frecuencia mínima*, y que se conoce como *frecuencia umbral* (figura 7.5). El número de electrones liberados era proporcional a la intensidad (o brillantez) de la luz, mas no la energía de estos electrones. No importaba qué tan intensa fuera la luz, los electrones no eran liberados cuando la frecuencia no llegaba al umbral.

La teoría de la luz no podía explicar el efecto fotoeléctrico, pero Einstein partió de una extraordinaria hipótesis al considerar que un rayo de luz es, en realidad, un torrente de partículas. Tomando como punto de partida la teoría cuántica de Planck, Einsten dedujo que cada una de estas *partículas de la luz*, que ahora se conocen como ***fotones***, debe poseer una energía E, de acuerdo con la ecuación

$$E = h\nu$$

Esta ecuación tiene la misma forma de la ecuación (7.2), porque como se estudiará pronto, la radiación electromagnética se emite y se absorbe en forma de fotones.

donde ν es la frecuencia de la luz. Los electrones se mantienen unidos en el metal por fuerzas de atracción y, para emitirlos, se necesita una luz que tenga una frecuencia suficientemente alta (es decir, una energía suficiente). El rayo de luz que incide sobre una superficie metálica puede compararse con la descarga de un rayo de partículas —fotones— sobre los átomos del metal. Si la frecuencia de los fotones es de una magnitud tal que $h\nu$ es exactamente igual a la energía de enlace de los electrones en el metal, entonces la luz tendrá la energía suficiente para emitirlos. Con una luz de mayor frecuencia, los electrones no sólo serán emitidos, también adquieren una cierta energía cinética. Esto se resume en la siguiente ecuación

$$h\nu = \text{KE} + \text{BE} \qquad (7.3)$$

donde KE es la energía cinética del electrón emitidos y BE es la energía de unión del electrón en el metal. La ecuación (7.3) puede escribirse como

$$\text{KE} = h\nu - \text{BE}$$

para mostrar que, cuanto más energético sea el fotón (es decir, cuanto mayor sea su frecuencia), mayor será la energía cinética del electrón emitido.

Ahora considere dos rayos de luz que tienen la misma frecuencia (que es mayor que la frecuencia umbral) pero diferentes intensidades. El rayo de luz más interno consta de un mayor número de fotones; por consiguiente, emite más electrones de la superficie del metal que el rayo de luz más débil. Así que cuanto más intensa sea la luz, mayor será el número de electrones emitidos por el metal de prueba; a mayor frecuencia de la luz, mayor será la energía cinética de los electrones emitidos.

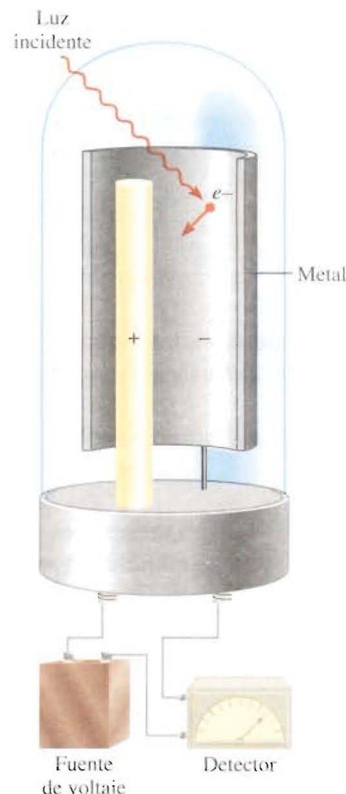


FIGURA 7.5 *Instrumento para estudiar el efecto fotoeléctrico. La luz de cierta frecuencia cae sobre la superficie limpia del metal. Los electrones liberados son atraídos hacia el electrodo positivo. El detector registra el flujo de electrones.*

Ejemplo 7.3 Calcule la energía (en joules) de: *a*) un fotón con una longitud de onda de 5.00×10^4 nm (región infrarroja) y *b*) un fotón que tiene una longitud de onda de 5.00×10^{-2} nm (región de los rayos X).

Razonamiento y solución *a*) Este problema se resuelve en dos pasos. La energía de un fotón se calcula con la ecuación (7.2). Dado que se proporciona la longitud de onda del fotón, primero se debe convertir este dato en frecuencia mediante la ecuación (7.1). Al combinar estos dos pasos, se obtiene

$$E = h\nu$$

$$= h\frac{c}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3.00 \times 10^{8} \text{m/s})}{(5.00 \times 10^{4} \text{nm}) \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}}$$

$$= 3.98 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Ésta es la energía de sólo un fotón con longitud de onda de 5.00 3 10^4 nm.

b) Siguiendo el mismo procedimiento que en *a*), podemos mostrar que la energía del fotón que tiene una longitud de onda de 5.00×10^{-2} nm es de 3.98×10^{-15} J. Por tanto, en este caso, un fotón de "rayos X" es 1×10^6, o un millón de veces más energético que un fotón "infrarrojo".

Problema similar: 7.15.

Ejercicio La energía de un fotón es de 5.87×10^{-20} J. ¿Cuál es su longitud de onda (en nm)?

La teoría de Einstein acerca de la luz significó un dilema para los científicos. Por un lado, dicha teoría explica satisfactoriamente el efecto fotoeléctrico. Pero, por otro lado, la teoría de partícula de la luz no es consistente con su conocido comportamiento de onda. La única forma de resolver este dilema, es aceptar la idea de que la luz posee propiedades *tanto* de partícula *como* de onda. Acorde con el tipo de experimento, la luz se comporta como onda o como torrente de partículas. Este concepto se apartaba en forma radical de lo que pensaban los físicos sobre la materia y la radiación, y tomó mucho tiempo para que se aceptara. En la sección 7.4 se verá que la naturaleza dual (partículas y ondas) no es exclusiva de la luz, sino que es característica de toda la materia, incluidos los electrones.

7.3 Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno

Las investigaciones de Einstein prepararon el camino para resolver otro "misterio" de la física del siglo XIX: los espectros de emisión de los átomos.

Espectros de emisión



Espectros de emisión

Desde el siglo XVII, época en que Newton demostró que la luz solar está formada de diversos componentes de color que al volver a combinarlos producen la luz blanca, los físicos y químicos ya habían estudiado las características de los ***espectros de emisión***, es decir, *los espectros continuos o de líneas de radiación emitida por las sustancias*. Es posible observar un espectro de emisión de una sustancia al "energizar" una muestra de material mediante energía térmica o, bien, con alguna otra forma de energía (tal como una descarga eléctrica de alto voltaje si esa sustancia es gaseosa). Así, una barra de hierro calentada hasta el "rojo" o al "blanco" incandescentes, emite un resplandor característico recién sacado de la fuente de calentamiento. Este resplandor es la parte del espectro visible para el ojo humano. El calor de esta misma barra representa otra parte de su espectro de emisión: la región infrarroja. Los espectros de emisión de los sólidos calentados tienen una característica común con el espectro solar: ambos son continuos; esto es, todas las longitudes de onda de la luz visible están representadas en estos espectros (véase región visible en la figura 7.4).

Por su parte, los espectros de emisión de los átomos en fase gaseosa no muestran una distribución continua de longitudes de onda del rojo al violeta; más bien, los átomos producen líneas brillantes en distintas partes del espectro visible. Estos ***espectros de líneas*** corresponden a la *emisión de la luz sólo a ciertas longitudes de onda*. La figura

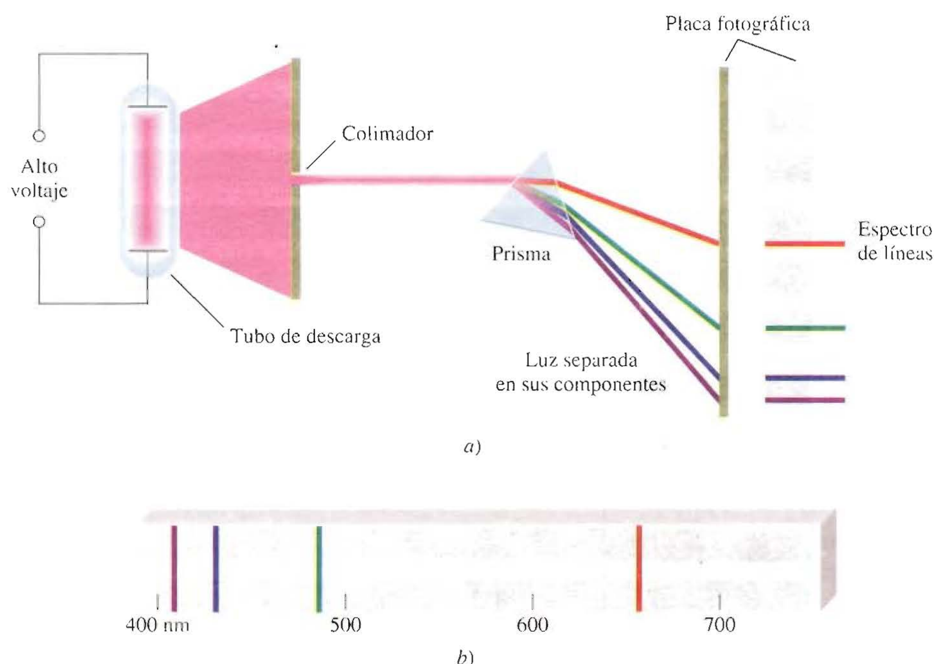


FIGURA 7.6 *a) Dispositivo experimental para estudiar los espectros de emisión de átomos y moléculas. El gas que se analiza está contenido en un tubo de descarga que tiene dos electrodos. Cuando los electrones fluyen desde el electrodo negativo hacia el positivo, chocan con el gas. Con el tiempo, esta colisión hace que los átomos (o moléculas) emitan luz, la cual se separa en sus componentes mediante un prisma. Cada componente de color se enfoca en una posición definida, de acuerdo con su longitud de onda, dando lugar a una imagen colorida del colimador sobre la placa fotográfica. Las imágenes de color se denominan líneas espectrales. b) Espectro de emisión de líneas de los átomos de hidrógeno.*

7.6 muestra un esquema de un tubo de descarga que se emplea para estudiar los espectros de emisión; en la figura 7.7 se muestra el color que emiten los átomos de hidrógeno en un tubo de descarga.

Cada elemento tiene un espectro de emisión único. Las líneas características de un espectro atómico se emplean en el análisis químico para identificar átomos desconocidos, de la misma forma en que las huellas digitales sirven para identificar a una persona. Cuando las líneas del espectro de emisión de un elemento conocido coinciden exactamente con las líneas del espectro de emisión de una muestra desconocida, es posible establecer la identidad de esta muestra. Aunque ya se sabía que este procedimiento sería útil en el análisis químico, el origen de estas líneas se desconocía a principios del siglo XX. En la figura 7.8 se muestran los espectros de emisión de algunos elementos.

Espectro de emisión del átomo de hidrógeno

En 1913, poco después de los descubrimientos de Planck y Einstein, el físico danés Niels Bohr[3] dio a conocer una explicación teórica del espectro de emisión del átomo de hidrógeno. El tratamiento de Bohr es muy complejo y no se considera correcto en todos sus detalles. Por ello, aquí sólo se concentrará en los planteamientos importantes y en los resultados finales que explican la posición de las líneas espectrales.

Cuando Bohr abordó por primera vez este problema, los físicos ya sabían que los átomos estaban formados de electrones y protones. Consideraban al átomo como una unidad donde los electrones giraban alrededor del núcleo en órbitas circulares a gran velocidad. Este modelo resultaba atractivo porque semejaba el movimiento de los planetas alrededor del Sol. Se suponía que en el átomo de hidrógeno, la atracción electrostática entre el protón positivo "solar" y el electrón negativo "planetario" empujaba al electrón hacia el interior, y que esta fuerza se contrarrestaba por la aceleración externa debida al movimiento circular del electrón.

El modelo del átomo de Bohr también incluía la idea de que los electrones se movían en órbitas circulares, pero imponía restricciones rigurosas: el único electrón del

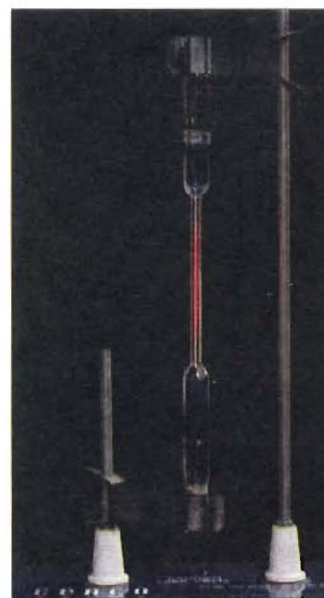


FIGURA 7.7 *Color que emiten los átomos de hidrógeno en un tubo de descarga. Este color se debe a la combinación de los colores emitidos en el espectro visible.*

[3] Niels Henrik David Bohr (1885-1962). Físico danés y uno de los fundadores de la física moderna. Bohr recibió el Premio Nobel en Física en 1922, por su teoría que explicaba el espectro del átomo de hidrógeno.

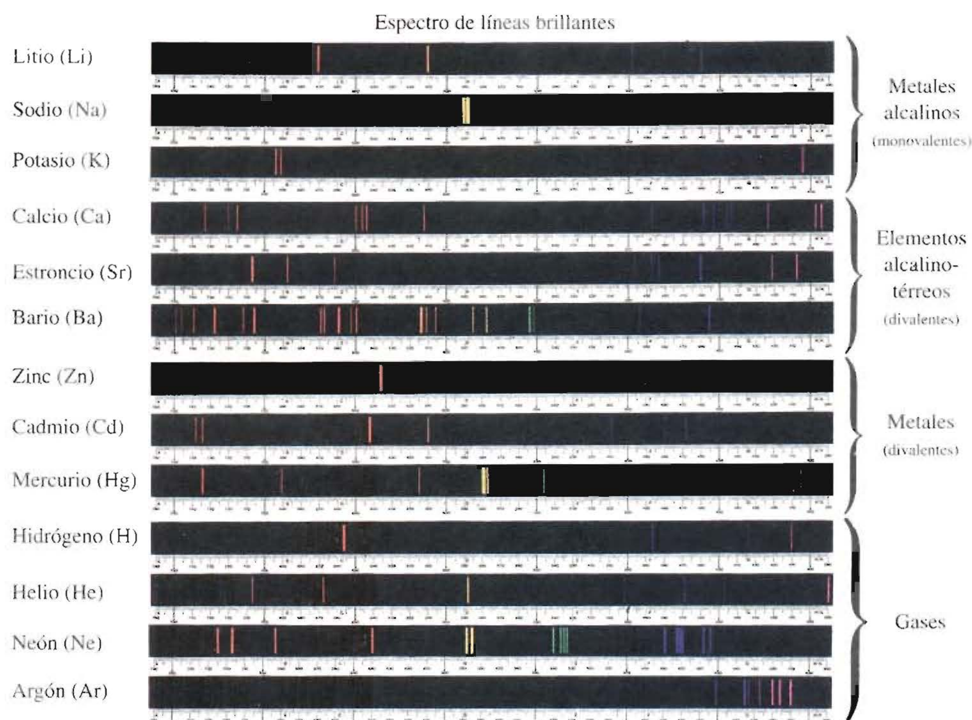


FIGURA 7.8 *Espectros de emisión de algunos elementos.*

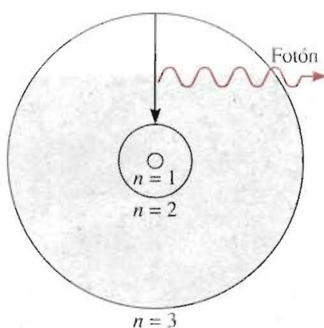


FIGURA 7.9 *Esquema del proceso de emisión en un átomo de hidrógeno excitado, según la teoría de Bohr. Un electrón que inicialmente está en una órbita de mayor energía (n = 3) regresa a una órbita de menor energía (n = 2). En este proceso se libera un fotón de energía hν. El valor de hν es igual a la diferencia de energías entre las dos órbitas ocupadas por el electrón durante la emisión. Para simplificar, sólo se muestran tres órbitas.*

átomo de hidrógeno podía estar localizado sólo en ciertas órbitas. Dado que cada órbita tiene una energía particular, las energías asociadas al movimiento del electrón en las órbitas permitidas deberían tener un valor fijo, es decir, estar *cuantizadas*. Bohr suponía que la emisión de radiación por un átomo de hidrógeno energizado se debía a la caída del electrón desde una órbita de mayor energía a otra de menor energía, y esto originaba un cuanto de energía (un fotón) en forma de luz (figura 7.9). Con argumentos fundamentados en la interacción electrostática y en las leyes del movimiento de Newton, Bohr demostró que las energías que tiene el electrón en el átomo de hidrógeno están dadas por

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad (7.4)$$

donde R_H, la constante de Rydberg,[4] tiene un valor de 2.18×10^{-18} J. El número n, denominado número cuántico principal, es un entero que tiene valores de $n = 1, 2, 3, \ldots$

El signo negativo en la ecuación 7.4 es una convención arbitraria para indicar que la energía del electrón en el átomo es *menor* que la energía del *electrón libre*, es decir, un electrón situado a distancia infinita del núcleo. A la energía de un electrón libre se le asigna un valor arbitrario de cero. Matemáticamente, esto significa que n tiene un valor infinito en la ecuación (7.4), de manera que $E_\infty = 0$. Cuando el electrón se acerca más al núcleo (cuando n disminuye), aumenta el valor absoluto de E_n pero también se vuelve más negativo. E_n alcanza su valor más negativo cuando $n = 1$, y corresponde al estado energético más estable. Este estado se conoce como ***estado fundamental*** o ***nivel basal***, y corresponde *al estado de energía más bajo de un sistema* (en este caso, un átomo). La estabilidad del electrón disminuye para $n = 2, 3, \ldots$ Cada uno de estos niveles es un ***estado excitado*** o ***nivel excitado***, y tiene *mayor energía que el estado fundamental*. Se dice que un electrón de hidrógeno está en estado excitado cuando n es mayor que 1. En

[4] Johannes Robert Rydberg (1854-1919). Físico sueco, cuya contribución más importante en la física fue su estudio de las líneas espectrales de muchos elementos.

el modelo de Bohr, el radio de cada órbita circular depende de n^2; de modo que cuando n aumenta desde 1 a 2 o 3, el radio de la órbita aumenta muy rápido. Por consiguiente, cuanto mayor es el estado excitado, el electrón se encuentra más lejos del núcleo (y éste lo retiene con menor fuerza).

La teoría de Bohr ayuda a explicar el espectro de líneas del átomo de hidrógeno. La energía radiante que absorbe el átomo hace que su electrón pase de un estado de energía más bajo (un menor valor de n) a otro estado de mayor energía (caracterizado por un valor mayor de n). Por el contrario, cuando el electrón se mueve desde un estado de mayor energía a otro de menor energía, se emite energía radiante en forma de un fotón. El movimiento cuantizado del electrón desde un estado de energía a otro, es análogo al que tiene una pelota de tenis en una escalera (figura 7.10). La pelota puede parar en cualquier peldaño, pero nunca entre éstos. El viaje de la pelota de un peldaño inferior a uno superior demanda energía, pero si pasa de un peldaño más alto a uno más bajo, el proceso libera energía. La cantidad de energía asociada a cada uno de estos cambios está determinada por la distancia que hay entre los peldaños inicial y final. De la misma manera, la cantidad de energía necesaria para mover un electrón en el átomo de Bohr depende de la diferencia de los niveles de energía entre los estados inicial y final.

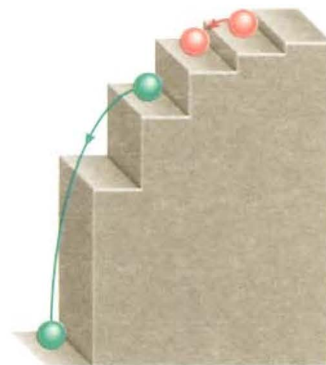


FIGURA 7.10 *Analogía mecánica del proceso de emisión. La pelota puede parar en cualquier peldaño, pero nunca entre éstos.*

Para aplicar la ecuación (7.4) al proceso de emisión en un átomo de hidrógeno, suponga que el electrón está inicialmente en un estado excitado representado por el número cuántico principal n_i. Durante la emisión de radiación, el electrón cae a un estado de energía más bajo caracterizado por el número cuántico principal n_f (los subíndices i y f expresan los estados inicial y final, respectivamente). Este estado de menor energía puede ser otro estado excitado o también el estado fundamental. La diferencia de energía entre los estados inicial y final es

$$\Delta E = E_f - E_i$$

De la ecuación (7.4)

$$E_f = -R_H\left(\frac{1}{n_f^2}\right)$$

y

$$E_i = -R_H\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta E &= \left(\frac{-R_H}{n_f^2}\right) - \left(\frac{-R_H}{n_i^2}\right)\\ &= R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)\end{aligned}$$

Dado que esta transición lleva a la emisión de un fotón de frecuencia ν y energía $h\nu$, se puede escribir

$$\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (7.5)$$

Cuando se emite un fotón, $n_i < n_f$. En consecuencia, el término entre paréntesis es negativo y ΔE es negativo (la energía se pierde hacia los alrededores). Cuando se absorbe energía, $n_i < n_f$ y el término entre paréntesis es positivo, también ΔE es ahora positivo. Cada línea del espectro de emisión del átomo de hidrógeno corresponde a una determinada transición en este átomo. Cuando se analizan muchos átomos de hidrógeno, se observan todas las transiciones posibles y, por consiguiente, las respectivas líneas

Tabla 7.1 Las series del espectro de emisión del átomo de hidrógeno

Serie	n_f	n_i	Región del espectro
Lyman	1	2, 3, 4,...	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5,...	Visible y ultravioleta
Paschen	3	4, 5, 6,...	Infrarrojo
Brackett	4	5, 6, 7,...	Infrarrojo

espectrales. La brillantez de una línea del espectro depende del número de fotones emitidos que tengan la misma longitud de onda.

El espectro de emisión del hidrógeno abarca una amplia gama de longitudes de onda desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. En la tabla 7.1 se indican las series de transición para el espectro de este átomo que llevan el nombre de sus descubridores. La serie de Balmer fue más fácil de estudiar porque muchas de sus líneas caen en la región visible.

El esquema de la figura 7.9 representa una sola transición. Sin embargo, se obtiene más información cuando las transiciones se expresan como en la figura 7.11. Cada línea horizontal representa un nivel de energía permitido para el electrón del átomo de hidrógeno; estos niveles se indican con su número cuántico principal.

El ejemplo 7.4 muestra el empleo de la ecuación (7.5).

Ejemplo 7.4 ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de un fotón emitido durante la transición desde el estado $n_i = 5$ al estado $n_f = 2$ en el átomo de hidrógeno?

Razonamiento y solución Éste es un proceso de emisión, dado que $n_f < n_i$. Como $n_f = 2$, esta transición da lugar a una línea espectral en la serie de Balmer (véase figura

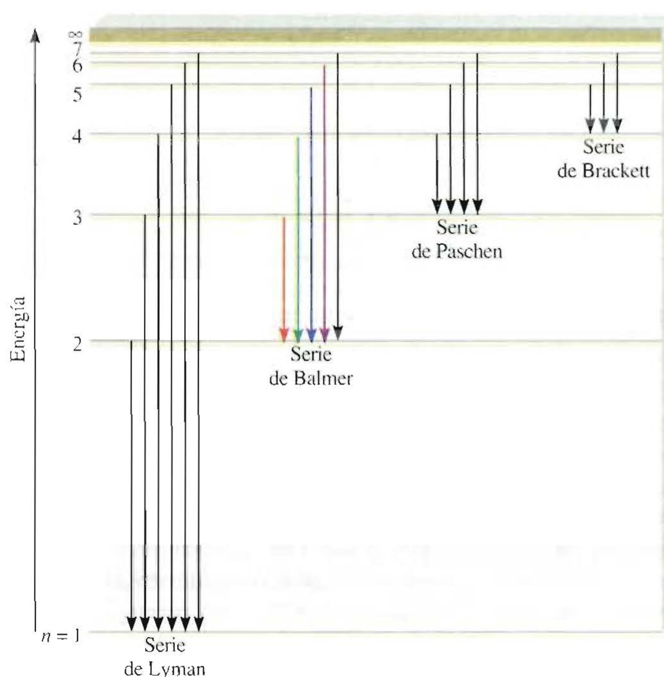


FIGURA 7.11 *Niveles de energía del átomo de hidrógeno y las distintas series de emisión. Cada nivel de energía corresponde a la energía asociada a un estado energético permitido en una órbita, tal como lo postuló Bohr, y se muestra en la figura 7.6 para la serie de Balmer. Las líneas de emisión se indican siguiendo el esquema de la tabla 7.1.*

7.11). El cambio de energía y, por tanto, la energía del fotón emitido, se obtienen con la ecuación (7.5)

$$\begin{aligned}\Delta E &= R_H\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right)\\ &= 2.18\times 10^{-18}\,\text{J}\left(\frac{1}{5^2}-\frac{1}{2^2}\right)\\ &= -4.58\times 10^{-19}\,\text{J}\end{aligned}$$

El signo negativo indica que esta energía se asocia a un proceso de emisión. Para calcular la longitud de onda se omite el signo menos de ΔE porque la longitud de onda del fotón debe ser positiva. Como $\Delta E = h\nu$ o $\nu = \Delta E/h$, la longitud de onda del fotón se calcula del modo siguiente

El signo negativo está en concordancia con la convención de que la energía se libera hacia los alrededores.

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{c}{\nu}\\ &= \frac{ch}{\Delta E}\\ &= \frac{(3.00\times 10^8\ \text{m/s})(6.63\times 10^{-34}\ \text{J s})}{4.58\times 10^{-19}\,\text{J}}\\ &= 4.34\times 10^{-7}\ \text{m}\\ &= 4.34\times 10^{-7}\ \text{m}\times\left(\frac{1\times 10^9\ \text{nm}}{1\ \text{m}}\right) = 434\ \text{nm}\end{aligned}$$

la cual está en la región visible de la radiación electromagnética (véase figura 7.4).

Problemas similares: 7.31, 7.32.

Ejercicio ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de un fotón emitido durante la transición del estado $n_i = 6$ al estado $n_f = 4$ en el átomo de H?

En las secciones de La química en acción, de las páginas 258 y 260 se describen la emisión atómica y el láser.

7.4 La naturaleza dual del electrón

Los físicos quedaron fascinados pero intrigados con la teoría de Bohr. Cuestionaban por qué las energías del electrón de hidrógeno eran cuantizadas. Parafraseando este argumento de manera más concreta, ¿por qué el electrón en el átomo de Bohr está circunscrito a girar en órbitas alrededor del núcleo a distancias fijas? Durante una década, nadie tuvo una explicación lógica, ni siquiera el mismo Bohr. En 1924, Louis de Broglie[5] dio la solución a este enigma. De Broglie razonó que si las ondas luminosas se comportan como una corriente de partículas (fotones), tal vez las partículas como los electrones tengan propiedades ondulatorias. De acuerdo con De Broglie, un electrón enlazado al núcleo se comporta como una *onda estacionaria*. Una de estas ondas puede ser generada, por ejemplo, al pulsar una cuerda de una guitarra (figura 7.12). Las ondas se clasifi-

[5] Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892-1977). Físico francés, miembro de una noble y antigua familia francesa que tenía título de príncipe. En su disertación doctoral propuso que la materia y la radiación tenían propiedades de onda y de partícula. Por este trabajo recibió el Premio Nobel de Física en 1929.

La química en acción

El elemento del Sol

Los científicos saben que nuestro Sol y otras estrellas contienen ciertos elementos. ¿Cómo se obtuvo esta información?

A principios del siglo XIX, el físico alemán Josef Fraunhofer estudió el espectro de emisión del Sol y observó ciertas líneas oscuras a longitudes de onda específicas. La interpretación de la aparición de estas líneas viene de suponer que originalmente fue irradiada una banda continua de color y, a medida que la luz emitida se alejaba del Sol, los átomos del espacio absorbían parte de la radiación a esas longitudes de onda. Por tanto, estas líneas oscuras son líneas de absorción. Para los átomos, la absorción y la emisión de luz sucede a las mismas longitudes de onda, pero sus espectros son diferentes, es decir, líneas de color para la emisión y líneas oscuras para la absorción. Al comparar las líneas de absorción de los espectros de emisión de las estrellas lejanas con los espectros de emisión de los elementos conocidos, los científicos han podido deducir qué tipo de elementos se encuentran en esas estrellas.

En 1868, el físico francés Pierre Janssen detectó una nueva línea oscura en el espectro de emisión solar que no coincidía con las líneas de emisión de los elementos conocidos. Al elemento que daba origen a esta línea de absorción se le dio el nombre de helio (del griego *helios*, que significa Sol). Veintisiete años más tarde, el químico inglés William Ramsay descubrió el helio en un mineral de uranio en la Tierra. La única fuente de helio en nuestro planeta es el proceso de desintegración radiactiva: las partículas alfa α emitidas durante la desintegración nuclear se transforman en átomos de helio con el paso del tiempo.



Esquema original de Fraunhofer, donde muestra las líneas oscuras de absorción en el espectro de emisión del Sol.

can como estáticas o estacionarias porque no se desplazan a lo largo de la cuerda. Algunos puntos de la cuerda, llamados ***nodos***, no se mueven en absoluto, es decir, *la amplitud de la onda en estos puntos es cero.* En cada extremo hay un nodo, y entre ellos puede haber varios nodos. Cuanto mayor es la frecuencia de vibración, menor es la longitud de onda de la onda estacionaria y mayor es el número de nodos. Como se muestra en la figura 7.12, sólo puede haber ciertas longitudes de onda en cualesquiera de los movimientos permitidos de la cuerda.

El argumento de De Broglie era que si el electrón del átomo de hidrógeno se comporta como una onda fija, su longitud debería ajustarse exactamente a la circunferencia

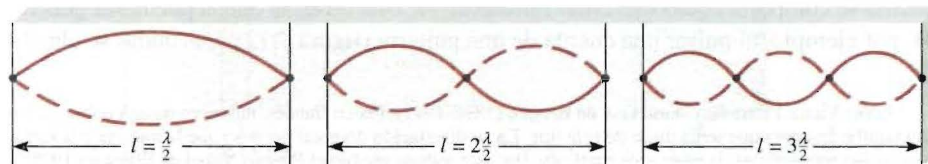


FIGURA 7.12 *Ondas estacionarias generadas al pulsar una cuerda de guitarra. Cada punto representa un nodo. La longitud de la cuerda (ℓ) debe ser igual a un número entero multiplicado por la mitad de la longitud de onda ($\lambda/2$).*

de la órbita (figura 7.13); de lo contrario, la onda se cancelaría parcialmente en cada órbita sucesiva. Con el tiempo, la amplitud de la onda se reduciría a cero y en consecuencia se anularía.

La relación entre la circunferencia de una órbita permitida ($2\pi r$) y la longitud de onda (λ) del electrón está dada por

$$2\pi r = n\lambda \qquad (7.6)$$

donde r es el radio de la órbita, λ es la longitud de onda de la onda descrita por el electrón y $n = 1, 2, 3, \ldots$ Dado que n es un entero, r puede tener sólo ciertos valores cuando n aumenta desde 1 a 2, a 3 y así sucesivamente. Además, como la energía del electrón depende del tamaño de la órbita (o del valor de r), debe estar cuantizada.

Con este razonamiento, De Broglie llegó a la conclusión de que las ondas se comportan como partículas, y éstas exhiben propiedades ondulatorias. Dedujo que las propiedades de partícula y de onda se relacionan por medio de la siguiente expresión

$$\lambda = \frac{h}{mu} \qquad (7.7)$$

donde λ, m y u son la longitud de onda asociada a una partícula en movimiento, su masa y velocidad, respectivamente. En la ecuación (7.7) queda implícito que una partícula en movimiento se trata como si fuera una onda, y esta última puede mostrar las propiedades de una partícula. Observe que el lado izquierdo de la ecuación (7.7) expresa la propiedad de una onda, es decir, su longitud de onda, mientras que el lado derecho incluye a la masa, una propiedad característica de una partícula.

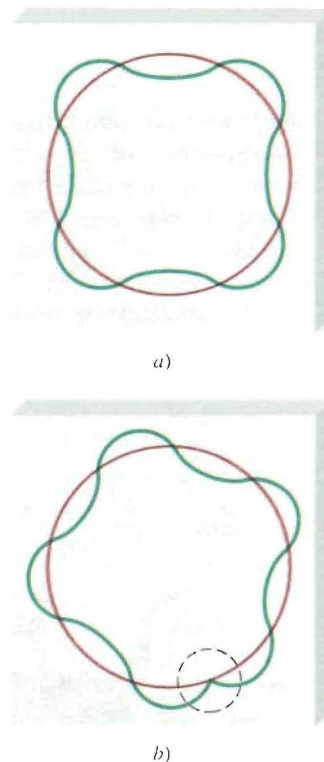


FIGURA 7.13 *a) La circunferencia de la órbita es igual a un número entero de longitudes de onda. Ésta es una órbita permitida. b) La circunferencia de la órbita no es igual a un número entero de longitudes de onda, de tal manera que la onda del electrón no se cierra. Ésta es una órbita no permitida.*

Ejemplo 7.5 Calcule la longitud de onda de la "partícula" en los siguientes dos casos: *a)* El servicio más rápido en el tenis es de unas 140 millas por hora o 62 m/s. Calcule la longitud de onda asociada a una pelota de tenis de 6.0×10^{-2} kg que viaja a esta velocidad. *b)* Calcule la longitud de onda asociada a un electrón que se desplaza a 62 m/s.

Razonamiento y solución *a)* Ésta es una aplicación directa de la expresión de De Broglie [ecuación (7.7)]. Se parte de

$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{6.0 \times 10^{-2}\ \text{kg} \times 62\ \text{m/s}}$$

El factor de conversión es $1\ \text{J} = 1\ \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ (véase sección 5.7). Por consiguiente

$$\lambda = 1.8 \times 10^{-34}\ \text{m}$$

Esta longitud de onda es muy pequeña, considerando que el tamaño del átomo mismo es del orden de 1×10^{-10} m. Por esta razón, no existen aparatos capaces de medir las propiedades de onda de esta pelota de tenis.

b) En este caso

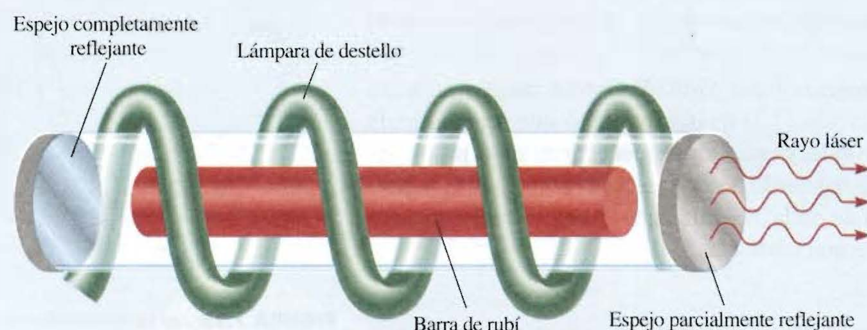
$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{9.1095 \times 10^{-31}\ \text{kg} \times 62\ \text{m/s}}$$

La química en acción

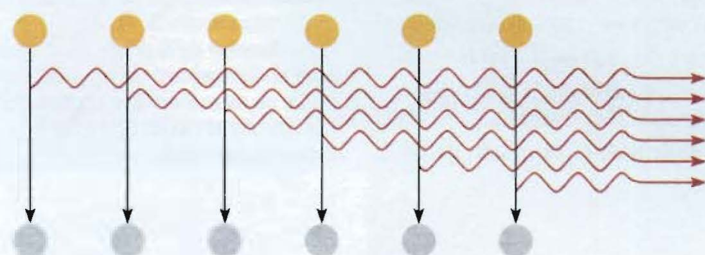
El láser: la espléndida luz

Láser es un acrónimo de amplificación de la luz por emisión estimulada de la radiación. Es un tipo especial de emisión que incluye átomos y moléculas. A raíz de su descubrimiento en 1960, el láser se ha utilizado en muchos sistemas diseñados para funcionar en estado sólido, líquido y gaseoso. Estos sistemas emiten radiación con longitudes de onda que van desde el infrarrojo, pasando por el visible hasta el ultravioleta. Sin duda, la creación del láser ha revolucionado la ciencia, la medicina y la tecnología.

El láser de rubí fue el primero que se conoció. El rubí es un mineral rojo intenso que contiene corindón, Al_2O_3, en el que se ha reemplazado parte de los iones Al^{3+} por iones Cr^{3+}. Los átomos de cromo se excitan a un mayor nivel de energía utilizando una lámpara de destello. Dado que los átomos excitados son inestables, en un instante dado algunos de ellos regresan al estado fundamental emitiendo un fotón en la región roja del espectro. El fotón rebota varias veces hacia adelante y hacia atrás entre los espejos situados en los extre-



Emisión de luz de un láser de rubí.



Emisión de un fotón estimulada por otro fotón en una cascada de eventos que culminan con la emisión de luz láser. La sincronización de las ondas de luz genera un rayo láser muy penetrante.

donde 9.1095×10^{-31} kg es la masa de un electrón. Siguiendo el mismo procedimiento que en *a*), se obtiene un valor para $\lambda = 1.2 \times 10^{-5}$ m, o 1.2×10^4 nm, que está en la región del infrarrojo.

Problemas similares: 7.41, 7.42.

Ejercicio Calcule la longitud de onda, en nanómetros, de un átomo de H (de masa $= 1.674 \times 10^{-27}$ kg) que se mueve a 7.00×10^2 cm/s.

El ejemplo 7.5 muestra que aunque la ecuación de De Broglie se aplica a distintos sistemas, las propiedades ondulatorias sólo se observan en los objetos submicroscópicos. Esto se debe a que es muy pequeño el valor de la constante de Planck, *h*, que aparece en el numerador de la ecuación (7.7).

mos del tubo de láser. El fotón puede estimular la emisión de fotones de exactamente la misma longitud de onda de otros átomos de cromo excitados; estos fotones, a su vez, estimulan la emisión de más fotones, y así sucesivamente. Como las ondas de luz están en fase —esto es, sus máximos y mínimos coinciden— los fotones se refuerzan mutuamente y aumenta su potencia con cada paso entre los espejos. Uno de los espejos refleja sólo en forma parcial, de manera que cuando la luz alcanza determinada intensidad emerge del espejo como un rayo láser. Según el modo de operación, la luz láser se emite en pulsos (como en el rayo láser de rubí) o bien en ondas continuas.

La luz láser tiene tres propiedades características: es intensa, tiene longitudes de onda precisas y, por lo mismo, se conoce su energía, además es coherente; esto último significa que todas las ondas de luz están en fase. Debido a su gran intensidad y facilidad de enfoque, los láser tienen muchas aplicaciones: son útiles en cirugía ocular, pueden taladrar agujeros y soldar metales y llevar a cabo una fusión nuclear. Por ser altamente direccionales y tener longitudes de onda precisas son también muy valiosos en telecomunicaciones. Los láser también se utilizan para separar isótopos, en holografía (fotografía tridimensional), en discos compactos, y aun para leer los códigos de barras de los productos en los supermercados. Los láser son una herramienta valiosa en las técnicas espectroscópicas para investigar las propiedades moleculares de muchos procesos químicos y biológicos, y cada vez se utilizan más para examinar con detalle las reacciones químicas (véase capítulo 13).

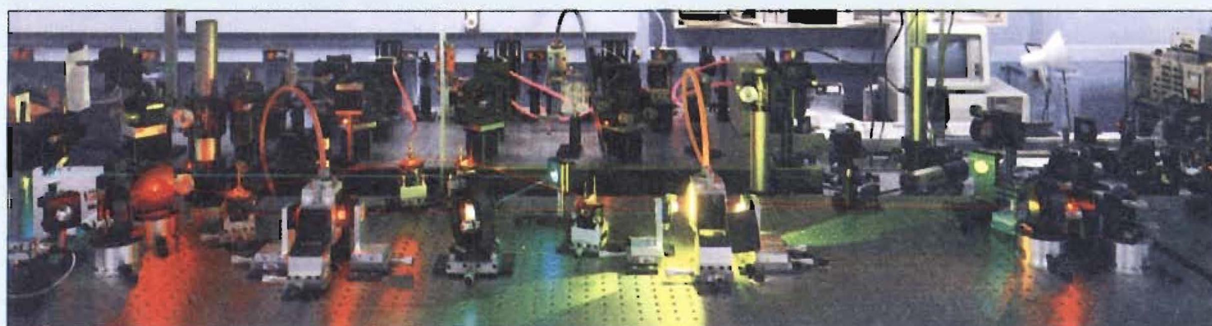


Imagen de los láser más avanzados utilizados en el laboratorio de investigación del Dr. A.H. Zewail en el Instituto Tecnológico de California.

A poco tiempo de que De Broglie formulara su ecuación, Clinton Davisson[6] y Lester Germer,[7] en Estados Unidos, y G.P. Thomson,[8] en Inglaterra, demostraron que los electrones poseen propiedades ondulatorias. Al dirigir un rayo de electrones sobre una delgada lámina de oro, Thomson detectó una serie de anillos concéntricos en una pantalla, similar al patrón que se observa con los rayos X (que son ondas). La figura 7.14 muestra el patrón de difracción del aluminio.

La sección La química en acción, de la página 262, describe el funcionamiento del microscopio electrónico.

[6] Clinton Joseph Davisson (1881-1958). Físico estadunidense que compartió con G.P. Thomson el Premio Nobel de Física en 1937 por la demostración de las propiedades ondulatorias de los electrones.

[7] Lester Halbert Germer (1896-1972). Físico estadunidense. Descubrió (con Davisson) las propiedades ondulatorias de los electrones.

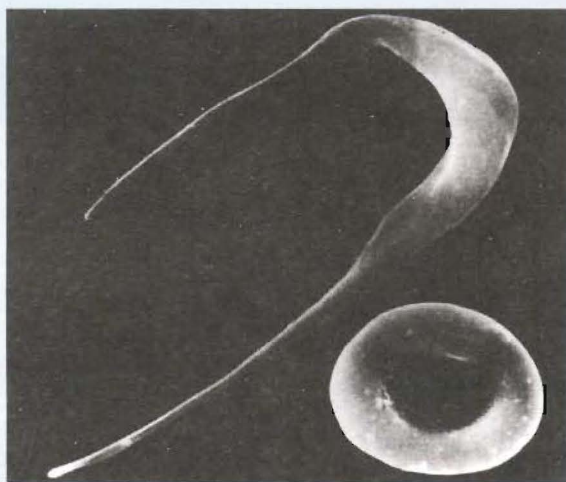
[8] George Paget Thomson (1892-1975). Hijo de J.J. Thomson, este físico inglés recibió, junto con Clinton Davisson, el premio Nobel de Física en 1937 por su demostración de las propiedades ondulatorias de los electrones.

El microscopio electrónico

El microscopio electrónico es una aplicación valiosa de las propiedades ondulatorias de los electrones porque genera imágenes de los objetos que no pueden verse a simple vista o con el microscopio de luz. Según las leyes de la óptica, es imposible formar una imagen de un objeto de dimensiones inferiores a la mitad de la longitud de onda de la luz empleada para observarlo. Dado que el intervalo de las longitudes de onda de la luz visible comienza alrededor de 400 nm o 4×10^{-5} cm, no es posible ver algo que mida menos de 2×10^{-5} cm. En principio, con los rayos X podemos ver objetos en la escala atómica y molecular porque sus longitudes de onda están entre 0.01 y 10 nm. Sin embargo, no es posible enfocar los rayos X, y las imágenes que se obtienen son difusas. Por otro lado, al ser partículas cargadas, los electrones se enfocan aplicando un campo eléctrico o un campo magnético, de la misma forma como se enfoca una imagen en una pantalla de televisión. Como se expresa en la ecuación (7.7), la longitud de onda de un electrón está en proporción inversa con su velocidad. Si los electrones se aceleran a grandes velocidades, se obtienen longitudes de onda tan cortas como 0.004 nm.

Otro tipo de microscopio electrónico, denominado *microscopio de túnel de barrido* (STM, por sus siglas en inglés), utiliza otra propiedad de la mecánica cuántica del electrón para generar imágenes de los átomos de la superficie de una muestra. La masa del electrón es tan pequeña que es capaz de cruzar una barrera de energía por un "túnel" (en lugar de "superarla"). En el STM la fuente de electrones que pasan por el túnel es una aguja de tungsteno metálico con punta muy fina. Entre la aguja y la superficie de la muestra se mantiene un voltaje que induce a los electrones a formar un túnel a través del espacio que queda sobre la muestra. Cuando la aguja pasa sobre la superficie de la muestra a unos cuantos diámetros atómicos de distancia, se mide la corriente en el túnel. Esta corriente decae con el aumento de la distancia entre la aguja y la muestra. Con una asa de retroalimentación, se ajusta la posición vertical de la punta de la aguja para mantenerla a una distancia constante de la superficie de la muestra. La magnitud de estos ajustes da un perfil de la muestra, lo cual se registra y se proyecta como una imagen tridimensional con colores falsos.

El microscopio electrónico y el STM forman parte de las herramientas más poderosas en la investigación química y biológica.



Micrografía electrónica que muestra un eritrocito normal y otro en forma de hoz de la misma persona.

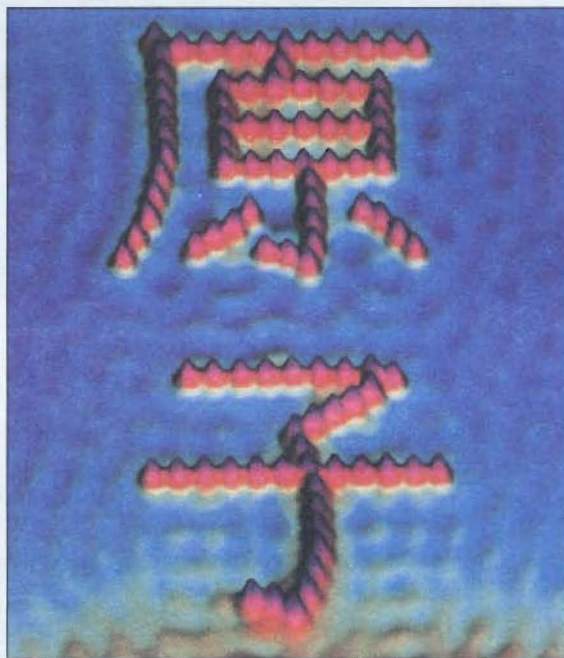


Imagen tomada con un microscopio de túnel de barrido (STM) de átomos de hierro sobre una superficie de cobre, acomodados para mostrar los caracteres chinos para el átomo.

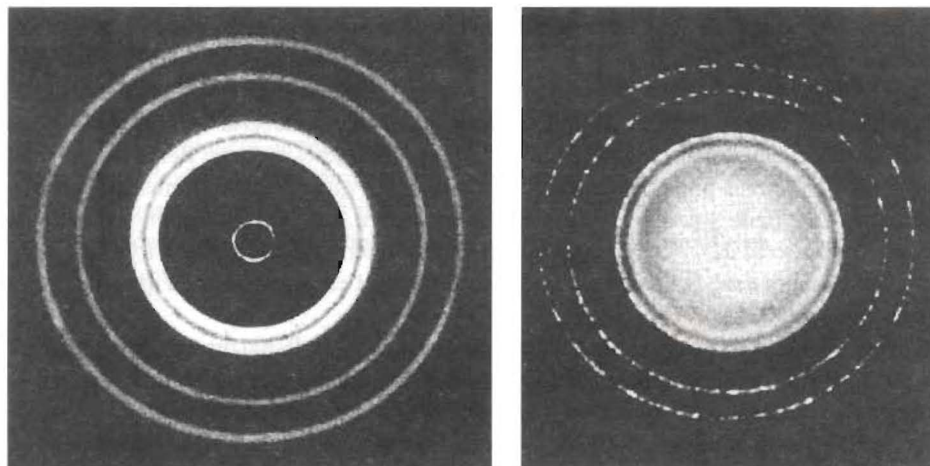


FIGURA 7.14 *Al lado izquierdo se muestra un patrón de difracción de rayos X de una lámina de aluminio. Al lado derecho se observa la difracción electrónica de la lámina de alumino. La similitud de estos dos patrones demuestra que los electrones pueden comportarse como los rayos X y exhibir propiedades ondulatorias.*

7.5 Mecánica cuántica

Después del espectacular éxito de la teoría de Bohr, siguieron una serie de desacuerdos. Su propuesta no podía explicar los espectros de emisión de los átomos que tenían más de un electrón, como los de helio y litio. Tampoco explicaba por qué aparecían más líneas en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno cuando se aplicaba un campo magnético. Con el descubrimiento del comportamiento ondulatorio de los electrones surgió otro problema: ¿cómo se podía precisar la "posición" de una onda? Es imposible saber su posición exacta debido a que se extiende en el espacio.

En realidad, la teoría de Bohr explicaba los espectros de emisión de los iones He^+ y Li^{2+}, así como el de hidrógeno. No obstante, estos tres sistemas tienen una característica común: cada uno contiene un solo electrón. Por esta razón, el modelo de Bohr solo funcionaba bien para el átomo de hidrógeno y para los "iones similares al hidrógeno".

Para describir el problema que significa localizar una partícula subatómica que se comporta como onda, Werner Heisenber[9] formuló una teoría que ahora se conoce como ***principio de incertidumbre de Heisenberg***: *es imposible conocer con certeza el momento p* (definido como la masa por la velocidad) *y la posición de una partícula simultáneamente*. Expresado en forma matemática:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \tag{7.8}$$

El signo $\geq$ significa que el producto $\Delta x \Delta p$ puede ser mayor o igual que $h/4\pi$, pero no menor que éste.

donde Δx y Δp son las incertidumbres en las mediciones de la posición y el momento, respectivamente. La ecuación (7.8) expresa que cuando se mide con mayor precisión el momento de una partícula (esto es, si Δp se hace una cantidad pequeña), su posición se va a estimar con menor precisión (es decir, Δx se hará mayor). De igual modo, si la posición de una partícula se conoce con más precisión, la medición de su momento será menos precisa. Al aplicar el principio de incertidumbre de Heisenberg al átomo de hidrógeno, se ve que en realidad el electrón no viaja en la órbita alrededor del núcleo con una trayectoria bien definida, como suponía Bohr. Si así fuera, podría ser factible determinar simultáneamente, y con exactitud, la posición del electrón (a partir del radio de la órbita) y su momento (mediante su energía cinética), con lo cual se violaría el principio de incertidumbre.

Sin duda, la contribución de Bohr fue importante para la comprensión de los átomos; y su sugerencia de que la energía de un electrón en un átomo está cuantizada,

[9] Werner Karl Heisenberg (1901-1976). Físico alemán y uno de los fundadores de la teoría cuántica moderna. Recibió el Premio Nobel de Física en 1932.

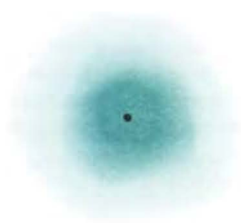


FIGURA 7.15 *Representación de la distribución de densidad electrónica alrededor del núcleo del átomo de hidrógeno que muestra una alta probabilidad de encontrar el electrón cerca del núcleo.*

permanece inalterada. Sin embargo, esta teoría no describe por completo el comportamiento electrónico en los átomos. En 1926, mediante un desarrollo matemático complejo, el físico austriaco Erwin Schrödinger[10] formuló una ecuación que describe el comportamiento y la energía de las partículas subatómicas en general, esta ecuación es análoga a las leyes de Newton del movimiento de los objetos macroscópicos. Resolver la *ecuación de Schrödinger* implica hacer cálculos avanzados que no se analizan aquí. Sin embargo, es importante saber que esta ecuación incorpora tanto el comportamiento de partícula, en términos de la masa m, como el de onda, en términos de una *función de onda* ψ (psi), la cual depende de la ubicación del sistema en el espacio (como la que guarda un electrón en un átomo).

La función de onda en sí misma no tiene un significado físico directo. Sin embargo, la probabilidad de encontrar al electrón en cierta región del espacio es proporcional al cuadrado de la función de onda, ψ^2. La idea de relacionar ψ^2 con la probabilidad nace de una analogía con la teoría ondulatoria, donde la intensidad de la luz es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, o ψ^2. Así, el sitio más probable para encontrar un fotón es el que tiene mayor intensidad, es decir, donde ψ^2 alcanza el máximo valor. El mismo argumento asocia a ψ^2 con la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del núcleo.

Con la ecuación de Schrödinger comenzó una nueva era en la física y la química, ya que dio inicio a un nuevo campo, la *mecánica cuántica* (también conocida como *mecánica ondulatoria*). A la teoría cuántica que inició en 1913 —el mismo año en que Bohr presentó su análisis del átomo de hidrógeno— y siguió vigente hasta 1926, se le conoce ahora como "vieja teoría cuántica".

Descripción mecánico-cuántica del átomo de hidrógeno

La ecuación de Schrödinger especifica los posibles estados de energía que puede ocupar el electrón del átomo de hidrógeno, e identifica las respectivas funciones de onda (ψ). Los estados de energía y sus funciones de onda se caracterizan por un conjunto de números cuánticos (que se analizarán en breve) con los que es posible construir un modelo comprensible del átomo de hidrógeno.

Aunque con la mecánica cuántica queda claro que no se puede saber en qué parte del átomo se localiza un electrón, sí define la región en la que puede encontrarse en un momento dado. El concepto de ***densidad electrónica*** *da la probabilidad de encontrar un electrón en una cierta región del átomo*. El cuadrado de la función de onda, ψ^2, define la distribución de densidad electrónica alrededor del núcleo en el espacio tridimensional. Las regiones de alta densidad electrónica representan la mayor probabilidad de localizar un electrón, mientras que lo contrario se aplica a regiones de baja densidad electrónica (figura 7.15).

Para distinguir entre la descripción de un átomo con la mecánica cuántica y el modelo de Bohr, el concepto de órbita se sustituye con el de orbital atómico. El ***orbital atómico*** se considera como *la función de onda del electrón de un átomo*. Cuando se dice que un electrón está en cierto orbital, significa que la distribución de densidad electrónica, o probabilidad de localizar un electrón en el espacio, se expresa mediante el cuadrado de la función de onda asociada con ese orbital. En consecuencia, un orbital atómico tiene energía y distribución características de la densidad electrónica.

La ecuación de Schrödinger funciona bien para el átomo de hidrógeno, con sólo un protón y un electrón, ¡pero no se resuelve con exactitud para átomos que tengan más de

[10] Erwin Schrödinger (1887-1961). Físico austriaco, autor de la teoría de la mecánica ondulatoria, la cual sentó las bases para la teoría cuántica moderna. Recibió el Premio Nobel de Física en 1933.

un electrón! Por suerte, los químicos y los físicos han aprendido a superar esta dificultad con métodos de aproximación. Por ejemplo, aunque el comportamiento de los electrones en los ***átomos polielectrónicos*** (es decir, *átomos que tienen dos o más electrones*) no es igual como en el simple átomo de hidrógeno, se supone que la diferencia no es muy grande. De esta manera, las energías y las funciones ondulatorias que describen el comportamiento del átomo de hidrógeno son una buena aproximación del comportamiento de los electrones en los átomos más complejos. Sin duda, con este enfoque es posible hacer una descripción fiable del comportamiento de los electrones en los átomos polielectrónicos.

Aunque el átomo de helio tiene sólo dos electrones, en la mecánica cuántica se le considera como un átomo polielectrónico.

7.6 Los números cuánticos

Para describir la distribución de los electrones en el hidrógeno y los demás átomos, la mecánica cuántica precisa de tres ***números cuánticos***: el *número cuántico principal*, el *número cuántico del momento angular* y el *número cuántico magnético*. Estos números se derivan de la solución matemática de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, y se utilizan para describir los orbitales atómicos e identificar a los electrones que están dentro. El *número cuántico de espín* es un cuarto número cuántico que describe el comportamiento de un determinado electrón y completa la descripción de los electrones en los átomos.

El número cuántico principal (n)

El número cuántico principal (n) puede tomar valores enteros de 1, 2, 3, etcétera, y corresponde al número cuántico en la ecuación (7.4). En el átomo de hidrógeno, el valor de n define la energía de un orbital. Sin embargo, esto no se aplica para átomos polielectrónicos, como se verá en breve. El número cuántico principal también está relacionado con la distancia promedio del electrón al núcleo en un determinado orbital. Cuanto más grande es el valor de n, mayor es la distancia entre un electrón en el orbital respecto del núcleo y, en consecuencia, el orbital es más grande (y menos estable).

La ecuación (7.4) se aplica sólo para el átomo de hidrógeno.

El número cuántico del momento angular (ℓ)

El número cuántico del momento angular (ℓ) expresa la "forma" de los orbitales (véase sección 7.7). Los valores de ℓ dependen del valor asignado al número cuántico principal, n. Para un cierto valor de n, ℓ tiene todos los valores enteros posibles desde 0 hasta (n – 1). Para $n = 1$, sólo existe un posible valor de ℓ; es decir, $\ell = n - 1 = 1 - 1 = 0$. Si $n = 2$, ℓ puede tener dos valores: 0 y 1. Si $n = 3$, ℓ puede tener tres valores: 0, 1 y 2. El valor de ℓ se designa con las letras s, p, d,... de la siguiente forma:

ℓ	0	1	2	3	4	5
Nombre del orbital	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

Por tanto, si $\ell = 0$, tenemos un orbital s, si $\ell = 1$, tenemos un orbital p, y así sucesivamente.

La secuencia especial de letras (s, p y d) tiene un origen histórico. Los físicos que estudiaron los espectros de emisión atómica intentaban relacionar las líneas espectrales detectadas con los estados de energía asociados a las transiciones. Observaron que algu-

nas líneas eran finas (*s*harp en inglés), otras eran más bien ***d***ifusas, y algunas eran muy intensas y se referían a ellas como ***p***rincipales. Por esta razón, asignaron las letras iniciales del adjetivo que calificaba a cada línea con esos estados de energía. Sin embargo, después de la letra d, el orbital se designa siguiendo un orden alfabético, comenzando con la letra f (para el estado ***f***undamental).

El conjunto de orbitales que tienen el mismo valor de n se conoce comúnmente como nivel o capa. Los orbitales que tienen los mismos valores de n y ℓ se conocen como subnivel o subcapa. Por ejemplo, el nivel con $n = 2$ está formado de dos subniveles, $\ell = 0$ y 1 (los valores permitidos para $n = 2$). Éstos corresponden a los subniveles $2s$ y $2p$, donde 2 expresa el valor de n, y s y p se refieren al valor de ℓ.

Recuerde que el "2" en el símbolo 2s se refiere al valor de n y "s" representa el valor de ℓ.

El número cuántico magnético (m_ℓ)

El número cuántico magnético (m_ℓ) describe la orientación del orbital en el espacio (que se estudia en la sección 7.7). Dentro de un subnivel, el valor de m_ℓ depende del valor que tenga el número cuántico del momento angular. Para cierto valor de ℓ existen $(2\ell + 1)$ valores enteros de m_ℓ como sigue:

$$-\ell, (-\ell, + 1), \ldots 0, \ldots (+\ell - 1), +\ell,$$

Si $\ell = 0$, entonces $m_\ell = 0$. Si $\ell = 1$, entonces existen $[(2 \times 1) + 1]$ o tres valores de m_ℓ, es decir, -1, 0 y 1. Si $\ell = 2$, hay $[(2 \times 2) + 1]$ o cinco valores de m_ℓ, es decir, -2, -1, 0, 1 y 2. El número de valores que tenga m_ℓ indica el número de orbitales presentes en un subnivel con un cierto valor de ℓ.

Para resumir este análisis de los tres números cuánticos, suponga el caso donde $n = 2$ y $\ell = 1$. Los valores de n y ℓ indican que se tiene un subnivel $2p$, y en éste se tiene *tres* orbitales $2p$ (puesto que hay tres valores de m_ℓ: -1, 0 y 1).

El número cuántico de espín del electrón (m_s)

Los experimentos realizados con los espectros de emisión de los átomos de sodio e hidrógeno indicaban que las líneas del espectro de emisión se podían separar aplicando un campo magnético externo. Los físicos sólo pudieron explicar estos resultados suponiendo que los electrones se comportan como pequeños imanes. Si se imagina que los electrones giran sobre su propio eje, como lo hace la Tierra, es factible explicar sus propiedades magnéticas. Según la teoría electromagnética, cuando gira una carga se genera un campo magnético, y este movimiento es el responsable de que el electrón se comporte como un imán. La figura 7.16 muestra los dos posibles giros de un electrón, uno en el sentido de las manecillas del reloj y el otro en sentido contrario. Para tomar en cuenta el espín del electrón, es preciso añadir un cuarto número cuántico, conocido como número cuántico de espín del electrón (m_s), que toma valores de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

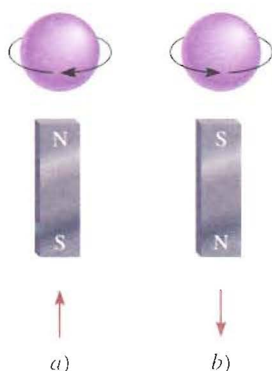


FIGURA 7.16 *Espines de un electrón a) en el sentido de las manecillas del reloj y b) en el sentido contrario al de las manecillas del reloj. Los campos magnéticos generados por estos dos giros son análogos a los de dos imanes. Las flechas hacia arriba y hacia abajo indican la dirección del espín.*

Las investigaciones de Otto Stern[11] y Walther Gerlach,[12] en 1924, ofrecieron pruebas concluyentes del espín del electrón. El diseño experimental básico se muestra en la figura 7.17. En un horno caliente se genera un rayo de átomos gaseosos y se hace pasar a través de un campo magnético no homogéneo. La interacción entre un electrón y el campo magnético desvía al átomo de su trayectoria rectilínea. Como el movimiento de espín es completamente aleatorio, los electrones presentes en la mitad de los átomos van a girar en una dirección y esos átomos se desvían en un sentido; los electrones de la otra

[11] Otto Stern (1888-1969). Físico alemán que hizo contribuciones importantes al estudio de las propiedades magnéticas de los átomos y la teoría cinética de los gases. Su trabajo fue reconocido con el Premio Nobel de Física en 1943.

[12] Walther Gerlach (1889-1979) Físico alemán, cuya principal área de investigación fue la teoría cuántica.

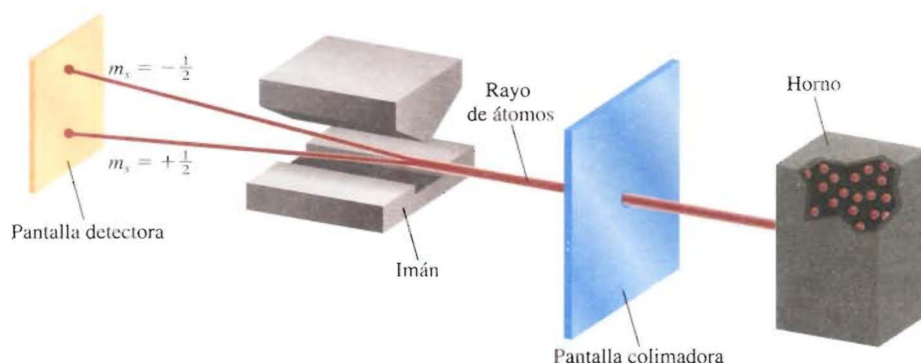


FIGURA 7.17 *Diagrama de la alineación experimental para demostrar el movimiento de giro de los electrones. Un rayo de átomos se hace pasar por un campo magnético. Por ejemplo, cuando un átomo de hidrógeno con su único electrón pasa por el campo, se desvía en una u otra dirección según la dirección del espín. En una corriente de muchos átomos, habrá la misma distribución de los dos tipos de giros, por lo que se detectan dos manchas de la misma intensidad en la pantalla.*

mitad de los átomos girarán en sentido opuesto y estos átomos se desvían en el otro sentido. Como consecuencia, en la pantalla detectora se observan dos manchas de la misma intensidad.

7.7 Orbitales atómicos

La relación entre los números cuánticos y los orbitales atómicos se muestra en la tabla 7.2. Cuando $\ell = 0$, $(2\ell + 1) = 1$ y sólo hay un valor para m_ℓ, por lo cual se tiene un orbital *s*. Cuando $\ell = 1$, $(2\ell + 1) = 3$, de modo que existen tres valores para m_ℓ o tres orbitales *p*, representados como p_x, p_y y p_z. Cuando $\ell = 2$, $(2\ell + 1) = 5$ y existen cinco valores para m_ℓ; los respectivos cinco orbitales *d* se expresan con subíndices más complejos. En los siguientes apartados se estudiarán cada uno de los orbitales *s*, *p* y *d*.

Dado que, en teoría, la función de onda para un orbital no tiene un límite externo a medida que aumenta la distancia al núcleo, surgen interesantes preguntas filosóficas acerca del tamaño de los átomos. Los químicos han acordado definir el tamaño de los átomos en forma operativa, como se verá en capítulos posteriores.

Orbitales *s*. Una de las preguntas importantes que surgen cuando se estudian las propiedades de los orbitales atómicos es: ¿qué forma tienen los orbitales? En sentido estricto, un orbital carece de una forma definida porque la función de onda que lo distingue se extiende desde el núcleo hasta el infinito. En este sentido, es difícil decir qué forma tendría un orbital. Por otra parte, conviene imaginar a los orbitales con una forma específica, sobre todo cuando se estudian los enlaces químicos que forman los átomos, como se hace en los capítulos 9 y 10.

Tabla 7.2 Relación entre los números cuánticos y los orbitales atómicos

n	ℓ	m_ℓ	Número de orbitales	Designación de los orbitales atómicos
1	0	0	1	$1s$
2	0	0	1	$2s$
	1	$-1, 0, 1$	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	$3s$
	1	$-1, 0, 1$	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
	2	$-2, -1, 0, 1, 2$	5	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$ $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.

Un subnivel *s* tiene un orbital, un subnivel *p* tiene tres orbitales, y un subnivel *d* tiene cinco orbitales.

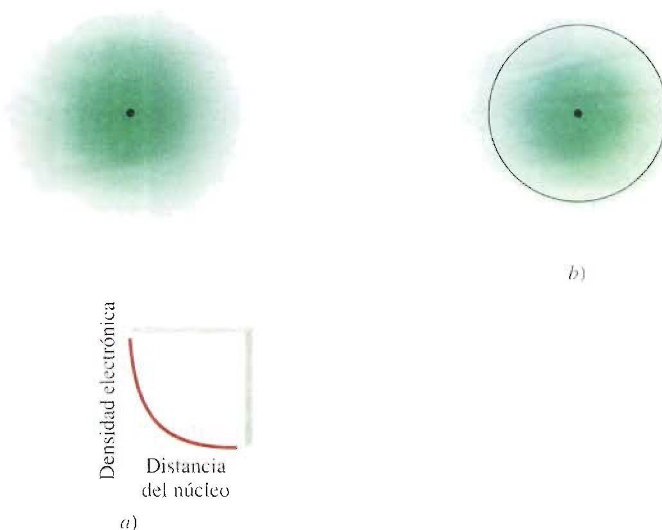


FIGURA 7.18 *a) Gráfico de densidad electrónica del orbital 1s en función de la distancia al núcleo. La densidad electrónica cae muy rápido a medida que aumenta la distancia al núcleo. b) Diagrama de contorno de superficie del orbital 1s del hidrógeno.*

Aunque, en principio, se puede encontrar un electrón en cualquier lugar, ya se sabe que la mayor parte del tiempo está muy cerca del núcleo. El gráfico de la figura 7.18*a*) muestra la relación de la densidad electrónica de un orbital 1*s* de un átomo de hidrógeno en función de la distancia al núcleo. Observe que la densidad electrónica decae muy rápido con el aumento de esta distancia. En términos poco estrictos, existe una probabilidad de un 90% de encontrar al electrón dentro de una esfera de 100 pm de radio (1 pm $= 1 \times 10^{-12}$ m) alrededor del núcleo. De esta forma, es posible representar el orbital 1*s* con un ***diagrama de contorno de superficie*** que *abarque alrededor del 90% de la densidad electrónica total en un orbital*, similar al que se muestra en la figura 7.18*b*). El orbital 1*s* representado en esta forma es prácticamente una esfera.

Los diagramas de superficie para los orbitales atómicos 1*s*, 2*s* y 3*s* del átomo de hidrógeno se muestran en la figura 7.19. Todos los orbitales *s* son esféricos, pero varían de tamaño; éste aumenta con el incremento del número cuántico principal. Aunque en el diagrama de contorno se pierden los detalles de las variaciones de densidad electrónica, esto no significa una desventaja seria. Después de todo, las características más importantes de los orbitales atómicos son su *forma* y *tamaño relativos*, y éstas se representan adecuadamente con estos diagramas de contorno.

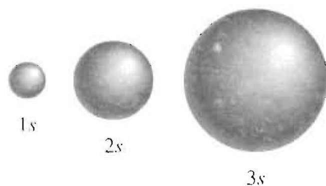


FIGURA 7.19 *Diagramas de contorno de superficie de los orbitales 1s, 2s y 3s. Cada esfera tiene cerca de 90% de la densidad electrónica total. Todos los orbitales s son esféricos. El tamaño de un orbital es aproximadamente proporcional a n^2, donde n es el número cuántico principal.*

Orbitales *p*. Debe quedar claro que los orbitales *p* comienzan con el número cuántico principal $n = 2$. Si $n = 1$, el número cuántico del momento angular ℓ sólo puede tomar un valor de cero; en consecuencia, sólo existe un orbital *s*. Como se vio antes, cuando $\ell = 1$, el número cuántico magnético m_ℓ puede tomar valores de -1, 0 y 1. Si se comienza con $n = 2$ y $\ell = 1$, se tienen tres orbitales 2*p*: $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ (figura 7.20). Las letras del subíndice señalan los ejes sobre los que se orientan los orbitales. Estos tres orbitales *p* tienen el mismo tamaño, forma y energía; sólo difieren en su orientación. Aunque la relación entre los valores de m_ℓ y las direcciones *x*, *y* y *z* no *es tan simple*, para los fines de este texto basta recordar que si existen tres valores posibles para m_ℓ, hay tres orbitales *p* con distinta orientación.

En los diagramas de contorno de superficie de la figura 7.20 se aprecia que cada orbital *p* puede imaginarse como dos lóbulos situados en lados opuestos del núcleo. Como sucede con los orbitales *s*, el tamaño de los orbitales *p* aumenta desde 2*p* hasta 3*p*, 4*p* y así sucesivamente.

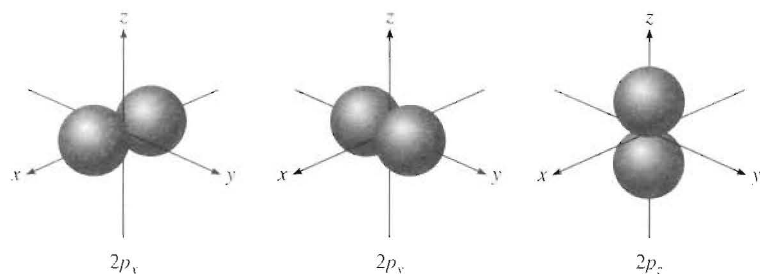


FIGURA 7.20 *Diagramas de contorno de superficie de los tres orbitales 2p. Todos los orbitales tienen la misma forma y energía, pero distinta orientación. Los orbitales p de números cuánticos principales superiores tienen una forma parecida.*

Orbitales *d* y otros orbitales de mayor energía. Cuando $\ell = 2$ existen cinco valores para m_ℓ, que corresponden a cinco orbitales *d*. El valor mínimo de *n* para un orbital *d* es 3. Como ℓ nunca puede ser mayor que $n - 1$, cuando $n = 3$ y $\ell = 2$, se tienen cinco orbitales 3*d* ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$), los cuales se representan en la figura 7.21. Como sucede con los orbitales *p*, las distintas orientaciones de los orbitales *d* corresponden a los diferentes valores de m_ℓ, pero, de nuevo, no hay una correspondencia entre una orientación dada y un valor de m_ℓ. Todos los orbitales 3*d* de un átomo tienen la misma energía. Los orbitales *d* para los que *n* es mayor de 3 (4*d*, 5*d*,...) tienen una forma similar.

Los orbitales que tienen más energía que los orbitales *d* se representan con las letras *f*, *g* y así sucesivamente. Los orbitales *f* son importantes porque explican el comportamiento de los elementos con número atómico mayor de 57, aunque no es fácil representar su forma. La química general no incluye el estudio de orbitales que tengan valores de ℓ mayores de 3 (los orbitales *g* y subsecuentes).

Los siguientes ejemplos sirven para mostrar cómo se identifican los orbitales con los números cuánticos, así como los cálculos empleados para determinar el número total de orbitales asociados con un cierto número cuántico principal.

Ejemplo 7.6 Dé un listado de los valores de *n*, ℓ y m_ℓ para los orbitales del subnivel 4*d*.

Razonamiento y solución Como se vio antes, el número dado al designar el subnivel corresponde al número cuántico principal, en este caso $n = 4$. Puesto que este caso trata con orbitales *d*, $\ell = 2$. Los valores de m_ℓ pueden variar de $-\ell$ a ℓ. Por consiguiente, m_ℓ puede ser -2, -1, 0, 1 y 2 (los cuales corresponden a los cinco orbitales *d*) .

Problema similar: 7.55.

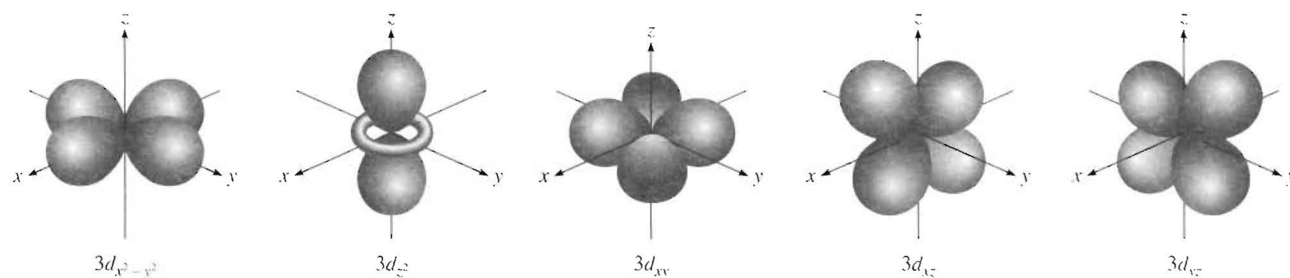


FIGURA 7.21 *Diagramas de contorno de superficie de los cinco orbitales 3d. Aunque el orbital $3d_{z^2}$ se ve distinto a los otros cuatro orbitales, en los demás aspectos es equivalente a éstos. Los orbitales d de números cuánticos principales superiores tienen una forma parecida.*

Ejercicio Dé nivel
$3p$.

Ejemplo 7.7 ¿Cuál es el número total de orbitales asociados con el núme ntico principal $n = 3$?

Razonamiento y solución Para $n = 3$, ℓ puede tomar valores de 0, 1 y 2. nto, existe un orbital $3s$ ($n = 3$, $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$); existen tres orbitales $3p$ ($n = 3$, ℓ $m_\ell =$ -1, 0 y 1); existen cinco orbitales $3d$ ($n = 3$, $\ell = 2$ y $m_\ell = -2, -1, 0, 1$ y 2). Por consiguiente, el número total de orbitales es $1 + 3 + 5 = 9$.

Comentario ¿Será posible comprobar la relación general donde se estab... ue el número total de orbitales de un nivel n es igual a n^2?

Problema similar: 7.60.

Ejercicio ¿Cuál es el número total de orbitales asociados con el número cuántico principal $n = 4$?

Las energías de los orbitales

Ahora que se tiene cierto conocimiento de las formas y tamaños de los orbitales atómicos, es factible averiguar cuáles son sus energías relativas y determinar cómo influyen estos niveles de energía en la distribución electrónica real de los átomos.

De acuerdo con la ecuación (7.4), la energía del electrón de un átomo de hidrógeno se establece sólo por su número cuántico principal. Así, las energías de los orbitales del hidrógeno aumentan en la siguiente forma (figura 7.22):

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \cdots$$

Aunque las distribuciones de densidad electrónica no son iguales en los orbitales $2s$ y $2p$, el electrón del átomo de hidrógeno tendrá la misma energía en estos dos orbitales. El orbital $1s$ del átomo de hidrógeno corresponde a la condición más estable, el estado fundamental. El núcleo atrae con mayor fuerza a un electrón que reside en este orbital

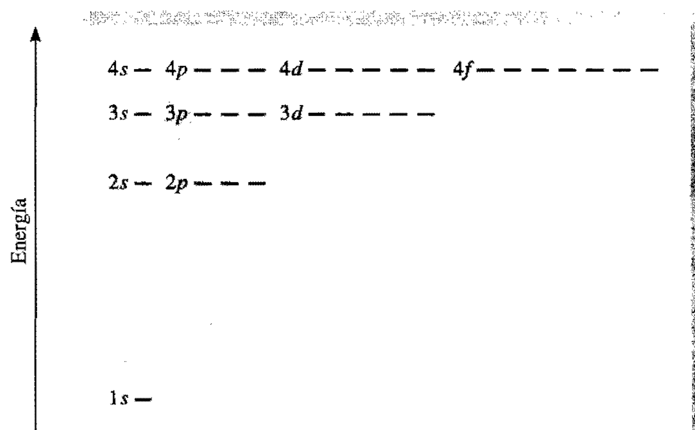


FIGURA 7.22 *Niveles de energía de los orbitales del átomo de hidrógeno. Cada uno de los trazos representa un orbital. Todos los orbitales que tienen el mismo número cuántico principal (n) tienen la misma energía.*

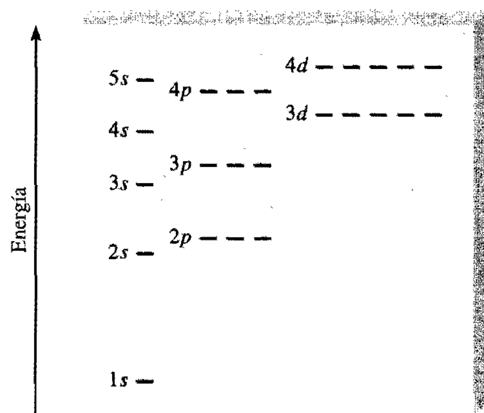


FIGURA 7.23 *Niveles de energía de los orbitales de un átomo polielectrónico. Observe que el nivel de energía depende de los valores de n y de ℓ.*

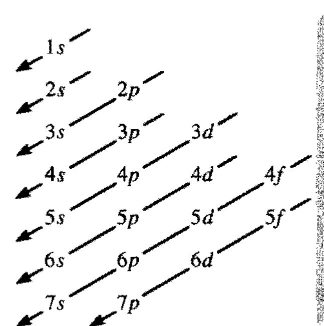


FIGURA 7.24 *Orden de llenado de los subniveles atómicos en un átomo polielectrónico. Se comienza con el orbital 1s y se continúa hacia abajo siguiendo la dirección de las flechas. Así, el orden de llenado es: 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d...*

porque se encuentra más cerca. El electrón de este átomo estará en un estado excitado en los orbitales 2*s*, 2*p* o en orbitales superiores.

El diagrama de energía para los átomos polielectrónicos es más complejo que el del hidrógeno. En aquellos átomos, la energía de un electrón depende de su número cuántico de momento angular así como de su número cuántico principal (figura 7.23). El nivel de energía 3*d* está muy cerca del nivel 4*s*; sin embargo, la energía total de un átomo polielectrónico depende no sólo de la suma de las energías de los orbitales, sino también de la energía de repulsión entre los electrones de estos orbitales (cada orbital puede acomodar hasta dos electrones, como se verá en la sección 7.8). De esto se desprende que la energía total de un átomo es menor cuando se llena el subnivel 4*s* antes que el 3*d*. La figura 7.24 representa el orden de llenado de los orbitales atómicos en los átomos polielectrónicos. En el siguiente apartado se estudian ejemplos específicos.

7.8 Configuración electrónica

Los cuatro números cuánticos, n, ℓ, m_ℓ y m_s son suficientes para identificar por completo un electrón en cualquier orbital de cualquier átomo. En cierto modo, se considera al conjunto de los cuatro números cuánticos como el "domicilio" de un electrón en un átomo, de la misma forma en que la calle, la ciudad, el estado y el código postal especifican el domicilio de una persona. Por ejemplo, los cuatro números cuánticos para un electrón de un orbital 2*s* son: $n = 2$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ y $m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. No conviene indicar todos los números cuánticos individuales, por lo que es preferible emplear la notación simplificada (n, ℓ, m_ℓ y m_s). Para el ejemplo anterior, los números cuánticos pueden ser $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$ o $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$. El valor de m_s no influye en la energía, tamaño, forma u orientación de un orbital, pero sí determina la distribución de los electrones en el orbital.

El ejemplo 7.8 muestra la forma en que se asignan los números cuánticos de un electrón en un orbital.

Ejemplo 7.8 Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón situado en un orbital 3*p*.

Razonamiento y solución En principio, se sabe que el número cuántico principal n es 3 y el número cuántico de momento angular ℓ debe ser 1 (porque se trata de un orbital *p*). Para $\ell = 1$, existen tres valores de m_ℓ dados por -1, 0 y 1. Como el número cuántico

de espín del electrón m_s, puede ser $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, se concluye que existen seis maneras de designar al electrón:

$$(3, 1, -1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, -1, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 0, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 0, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 1, -\tfrac{1}{2})$$

Problemas similares: 7.55, 7.56.

Ejercicio Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón situado en un orbital 5*p*.

El átomo de hidrógeno es un sistema particularmente simple porque sólo posee un electrón. Éste puede ocupar el orbital 1*s* (el estado fundamental), o encontrarse en algún orbital de mayor energía (un estado excitado). Para entender el comportamiento electrónico de los átomos polielectrónicos, es preciso conocer la ***configuración electrónica*** del átomo, es decir, *la manera en que están distribuidos los electrones entre los distintos orbitales atómicos*. Para mostrar las reglas básicas de escritura de las configuraciones electrónicas en los átomos que se encuentran en el *estado fundamental*, se utilizarán los primeros diez elementos (del hidrógeno al neón). (La sección 7.9 describe cómo aplicar estas reglas a los demás elementos de la tabla periódica.) Para el presente análisis, conviene recordar que el número de electrones de un átomo es igual a su número atómico Z.

La figura 7.22 muestra que el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental debe estar en el orbital 1*s*, de manera que su configuración electrónica es $1s^1$:

Expresa el número de electrones en el orbital o subnivel

$1s^1$

Expresa el número cuántico principal *n*

Expresa el número cuántico de momento angular ℓ

También es posible representar la configuración electrónica con un *diagrama de orbital* que muestra el espín del electrón (véase figura 7.16):

H [↑]
$1s^1$

La flecha hacia arriba representa uno de los dos posibles giros o espines del electrón. (El electrón también se podría representar con la flecha hacia abajo.) La caja representa un orbital atómico.

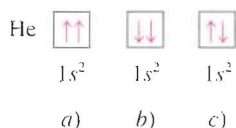
Recuerde que la dirección del espín del electrón no influye en su energía.

El principio de exclusión de Pauli

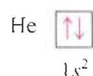
El ***principio de exclusión de Pauli***[13] es útil para determinar las configuraciones electrónicas de los átomos polielectrónicos. Este principio establece que no es posible que *dos*

[13] Wolfgang Pauli (1900-1958). Físico austriaco y uno de los fundadores de la mecánica cuántica. Pauli recibió el Premio Nobel de Física en 1945.

electrones de un átomo tenga los mismos cuatro números cuánticos. Si dos electrones deben tener los mismos valores de n, ℓ y m_ℓ (es decir, los dos electrones están en el mismo orbital atómico), entonces deben tener distintos valores de m_s. En otras palabras, sólo dos electrones pueden coexistir en el mismo orbital atómico, y deben tener espines opuestos. Para el átomo de helio existen tres formas en las que se pueden colocar sus dos electrones en el orbital $1s$:



Los diagramas *a*) y *b*) están prohibidos por el principio de exclusión de Pauli. En el diagrama *a*), ambos electrones tienen el espín hacia arriba y tendrían los números cuánticos $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$. en *b*), ambos electrones tienen espín hacia abajo, y tendrían los números mismos cuánticos $(1, 0, 0, -\frac{1}{2}$. Únicamente la configuración en *c*) es físicamente aceptable, porque un electrón tiene los números cuánticos $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ y el otro tiene $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$. Por tanto, el átomo de helio tiene la siguiente configuración:



Se dice que los electrones que tienen espines opuestos están apareados. En el helio, $m_s = +\frac{1}{2}$ para un electrón; $m_s = -\frac{1}{2}$ para el otro electrón.

Cabe señalar que $1s^2$ se lee "uno *s* dos", no "uno *s* al cuadrado".

Diamagnetismo y paramagnetismo

El principio de exclusión de Pauli es uno de los principios fundamentales de la mecánica cuántica y se comprueba con una simple observación. Si los dos electrones del orbital $1s$ de un átomo de helio tuvieran el mismo espín, o espines paralelos (↑↑ o ↓↓), sus campos magnéticos netos se reforzarían mutuamente. Esta distribución haría del helio un átomo paramagnético [figura 7.25*a*)]. Las sustancias ***paramagnéticas*** son aquellas *atraídas por un imán*. Por otra parte, si los espines del electrón están apareados o son antiparalelos (↑↓ o ↓↑), los efectos magnéticos se cancelan y el átomo es ***diamagnético*** figura [7.25 *b*)] . Las sustancias diamagnéticas son *repelidas ligeramente por un imán*.

Las mediciones de las propiedades magnéticas proporcionan la evidencia más directa de las configuraciones electrónicas específicas de los elementos. El progreso alcanzado en el diseño de instrumentos en los últimos 20 años permite no sólo determinar

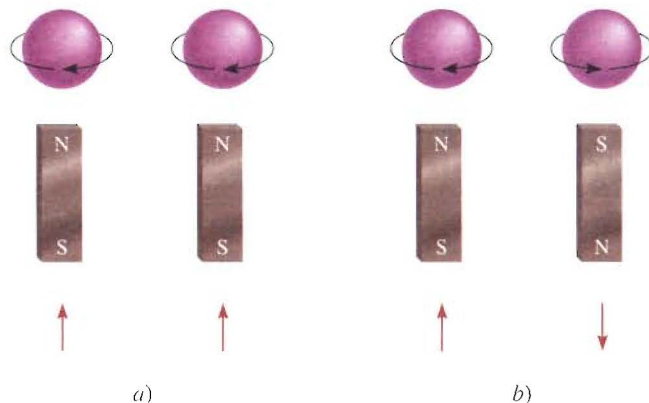
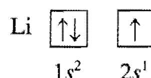


FIGURA 7.25 *Espines a) paralelos y b) antiparalelos de dos electrones. En a), los dos campos magnéticos se refuerzan entre sí, y el átomo es paramagnético. En b), los dos campos magnéticos se cancelan entre sí, y el átomo es diamagnético.*

si un átomo es paramagnético, sino también saber cuántos electrones no apareados están presentes. Los resultados experimentales indican que el átomo de helio es diamagnético en su estado fundamental, lo cual es congruente con el principio de exclusión de Pauli. Conviene tener presente la siguiente regla general: cualquier átomo que tenga un número *impar* de electrones *debe ser* paramagnético, dado que se necesita un número par de electrones para completar el apareamiento. Por su parte, los átomos que tienen un número par de electrones pueden ser diamagnéticos o paramagnéticos. El origen de este comportamiento se verá más adelante.

El átomo de litio ($Z = 3$) es otro de los ejemplos a examinar. Este átomo tiene tres electrones, pero el tercero no puede ocupar el orbital $1s$ porque sería inevitable que tuviera los cuatro números cuánticos iguales al de uno de los dos primeros electrones. Como consecuencia, este electrón "entra" en el siguiente orbital (de energía superior), que corresponde al orbital $2s$ (véase figura 7.23). La configuración electrónica del litio es $1s^22s^1$, y su diagrama de orbital es



El átomo de litio tiene un electrón desapareado y por consiguiente es paramagnético.

El efecto pantalla en los átomos polielectrónicos

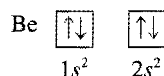
Las mediciones experimentales indican que el orbital $2s$ se encuentra en un nivel de energía menor que el del orbital $2p$. ¿A qué se debe esto? Si se comparan las configuraciones electrónicas $1s^22s^1$ y $1s^22p^1$, se encuentra que en ambos casos el orbital $1s$ se llena con dos electrones. Como los orbitales $2s$ y $2p$ son más grandes que el orbital $1s$, un electrón situado en cualesquiera de esos orbitales pasará (en promedio) más tiempo lejos del núcleo que un electrón de un orbital $1s$. Se dice que un electrón en orbitales $2s$ o $2p$ está parcialmente "apantallado" de la fuerza de atraccción del núcleo por los electrones $1s$. La consecuencia importante de este efecto pantalla es que *disminuye* la atracción electrostática entre los protones del núcleo y el electrón del orbital $2s$ o $2p$.

La densidad electrónica cambia al aumentar la distancia al núcleo en una forma que depende del tipo de orbital. La densidad cerca del núcleo es mayor para un electrón en $2s$ que para uno en $2p$. En otras palabras, un electrón en $2s$ pasa (en promedio) más tiempo cerca del núcleo que un electrón en $2p$. Por esta razón, se dice que el orbital $2s$ es "más penetrante" que el orbital $2p$, y está menos protegido por los electrones en $1s$. De hecho, para el mismo número cuántico principal n, el poder de penetración disminuye con el aumento en el número cuántico del momento angular ℓ, es decir,

$$s > p > d > f > \ldots$$

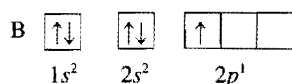
Dado que la estabilidad de un electrón está determinada por la fuerza de atracción del núcleo, se infiere que un electrón en $2s$ tendrá menor energía que un electrón en $2p$. Dicho de otra forma, quitar un electrón en $2p$ demanda menos energía de la necesaria para un electrón en $2s$ porque el núcleo atrae con menos fuerza a un electrón en $2p$. El átomo de hidrógeno tiene sólo un electrón y, por tanto, no presenta el efecto pantalla.

Siguiendo con el análisis de los átomos de los primeros 10 elementos, pasemos ahora al berilio ($Z = 4$). Su configuración electrónica en el estado fundamental es $1s^22s^2$, o



Como era de esperar, los átomos de berilio son diamagnéticos.

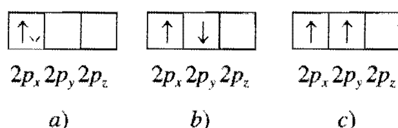
La configuración electrónica del boro ($Z = 5$) es $1s^22s^22p^1$, o



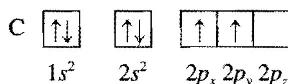
Se observa que el electrón no apareado podría estar en los orbitales $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$. Esta elección es totalmente arbitraria porque los tres orbitales tienen energías equivalentes. Por último, el diagrama muestra que los átomos de boro son paramagnéticos.

Regla de Hund

La configuración electrónica del carbono ($Z = 6$) es $1s^22s^22p^2$. El siguiente diagrama muestra las distintas formas en las que se pueden distribuir dos electrones entre los tres orbitales p:

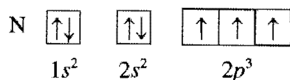


Ninguna de las tres distribuciones viola el principio de exclusión de Pauli, de modo que sólo queda determinar cuál de ellas dará más estabilidad. La respuesta se encuentra en la ***regla de Hund***,[14] la cual establece que *la distribución electrónica más estable en los subniveles es la que tiene el mayor número de espines paralelos*. La distribución del diagrama *c*) satisface esta condición. En los diagramas *a*) y *b*) los espines se cancelan entre sí, de modo que el diagrama de orbital para el carbono es



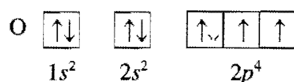
Desde un punto de vista cualitativo es fácil entender por qué es preferible el diagrama *c*) en lugar del *a*). En este último, los dos electrones están en el mismo orbital $2p_x$. Como están más cercanos, hay una mayor repulsión mutua que cuando ocupan dos orbitales separados, ya sea $2p_x$ o $2p_y$. La preferencia de la distribución *c*) más que la de *b*), es más sutil, pero se justifica sobre bases teóricas. El hecho de que los átomos de carbono sean paramagnéticos, con dos electrones no apareados, concuerda con la regla de Hund.

La configuración electrónica del nitrógeno ($Z = 7$) es $1s^22s^22p^3$:



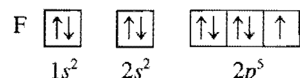
Otra vez, la regla de Hund establece que los tres electrones $2p$ tienen espines paralelos entre sí; en consecuencia, el átomo de nitrógeno es paramagnético, contiene tres electrones desapareados.

La configuración electrónica del oxígeno ($Z = 8$) es $1s^22s^22p^4$. Un átomo de oxígeno es paramagnético porque tiene dos electrones no apareados:



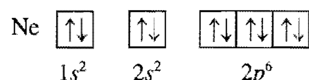
[14] Frederick Hund (1896-1997). Físico alemán que trabajó principalmente en la mecánica cuántica. También colaboró en el desarrollo de la teoría del orbital molecular del enlace químico.

La configuración electrónica del flúor ($Z = 9$) es $1s^22s^22p^5$. Los nueve electrones se distribuyen de la siguiente manera:



Por consiguiente, el átomo de flúor es paramagnético: tiene un electrón no apareado.

En el neón ($Z = 10$), el subnivel $2p$ está totalmente lleno. La configuración electrónica de este elemento es $1s^22s^22p^6$, y *todos* los electrones están apareados:



Por tanto, el átomo de neón deberá ser diamagnético, como lo demuestran las observaciones experimentales.

Reglas generales para la asignación de electrones en los orbitales atómicos

Con base en los ejemplos anteriores, es factible formular algunas reglas generales para determinar el máximo número de electrones que admiten los distintos subniveles y orbitales para un valor dado de n:



- Cada capa o nivel de número cuántico principal n contiene n subniveles. Por ejemplo, si $n = 2$, hay dos subniveles (dos valores de ℓ) de números cuánticos de momento angular 0 y 1.
- Cada subnivel de número cuántico ℓ contiene $2\ell + 1$ orbitales. Por ejemplo, si $\ell = 1$, hay tres orbitales p.
- Cada orbital admite un máximo de dos electrones. Por tanto, el máximo número de electrones es simplemente el doble del número de orbitales empleados.
- De acuerdo con la fórmula $2n^2$ es fácil calcular el máximo número de electrones que puede tener un átomo en el nivel principal n.

Los siguientes ejemplos muestran el procedimiento para calcular el número de electrones en los orbitales e identificarlos con los cuatro números cuánticos.

Ejemplo 7.9 ¿Cuál es el máximo número de electrones que es posible encontrar en el nivel principal para el que $n = 3$?

Razonamiento y solución Cuando $n = 3$, $\ell = 0$, 1 y 2. El número de orbitales para cada valor de ℓ está dado por

Valor de ℓ	Número de orbitales ($2\ell + 1$)
0	1
1	3
2	5

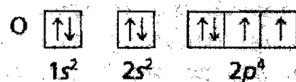
En total, hay nueve orbitales. Como cada uno puede acomodar dos electrones, el máximo número de electrones que habrá en los orbitales es 2 + 9, o 18. De acuerdo con la fórmula $2n^2$, para $n = 3$ se tiene $2(3^2) = 18$.

Problemas similares: 7.61, 7.62, 7.63.

Ejercicio Calcule el número total de electrones que pueden encontrarse en el nivel principal para el que $n = 4$.

Ejemplo 7.10 El átomo de oxígeno tiene un total de ocho electrones. Escriba los cuatro números cuánticos para cada uno de estos electrones en su estado fundamental.

Razonamiento y solución Se comienza con $n = 1$, así que $\ell = 0$, un subnivel que corresponde a un orbital 1s. Este orbital puede acomodar un total de dos electrones. En seguida, $n = 2$, y ℓ puede ser 0 o bien 1. El subnivel $\ell = 0$ tiene un orbital 2s, capaz de acomodar dos electrones. Los cuatro electrones restantes se acomodan en el subnivel $\ell = 1$, que tiene tres orbitales 2p. El diagrama del orbital es:



Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Electrón	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Orbital
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	1s
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	2s
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5	2	1	−1	$+\frac{1}{2}$	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	
7	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	
8	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

Desde luego, la colocación del octavo electrón en el orbital asignado como $m_\ell = 1$ es arbitraria. También es correcto asignarlo a $m_\ell = 0$ o $m_\ell = -1$.

Problema similar: 7.85.

Ejercicio Escriba un conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los electrones del boro (B).

7.9 El principio de construcción

En este apartado se aplican al resto de los elementos las reglas utilizadas para escribir las configuraciones electrónicas de los 10 primeros elementos. Este procedimiento se fundamenta en el principio de Aufbau (esta palabra significa "construcción" en el idioma alemán). El ***principio de Aufbau*** establece que *cuando los protones se incorporan al*

núcleo de uno en uno para construir los elementos, los electrones se suman de la misma forma a los orbitales atómicos. Este procedimiento da un conocimiento preciso de las configuraciones electrónicas de los elementos en el estado fundamental. Como se verá después, el conocimiento de las configuraciones electrónicas es fundamental para entender y predecir las propiedades de los elementos; además, explica por qué la tabla periódica funciona tan bien.

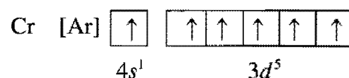
La tabla 7.3 muestra las configuraciones electrónicas de los elementos en su estado fundamental, desde el H ($Z = 1$) hasta el Mt ($Z = 109$). Con excepción del hidrógeno y del helio, las configuraciones electrónicas de todos los elementos se representan por un ***núcleo de gas noble***, que muestra *entre paréntesis el símbolo del gas noble que antecede al elemento a considerar*, seguido por los símbolos de los subniveles superiores llenos que ocupan los niveles externos. Cabe señalar que las configuraciones electrónicas de los elementos que van del sodio ($Z = 11$) al argón ($Z = 18$) siguen un patrón semejante a las de los elementos litio ($Z = 3$) hasta el neón ($Z = 10$).

Gases nobles.

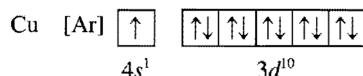
Como se mencionó en la sección 7.7, en un átomo polielectrónico primero se llena el subnivel 4*s* y después el 3*d* (véase figura 7.24). Por tanto, la configuración electrónica del potasio ($Z = 19$) es $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$. Dado que $1s^22s^22p^63s^23p^6$ es la configuración electrónica del argón, resulta más sencillo escribir la configuración electrónica del potasio como $[Ar]4s^1$, donde [Ar] representa el "núcleo del argón". De la misma forma se puede escribir la configuración electrónica del calcio ($Z = 20$) como $[Ar]4s^2$. La colocación del electrón más externo del potasio en el orbital 4*s* (y no en el 3*d*) se sustenta en las evidencias experimentales. Las siguientes comparaciones también sugieren que ésta es la configuración correcta. Las propiedades químicas del potasio son parecidas a las del litio y el sodio, los primeros dos miembros de los metales alcalinos. En estos dos elementos, el último electrón está en un orbital *s* (no hay ambigüedad en la asignación de sus configuraciones electrónicas); en consecuencia, cabe esperar que el último electrón del potasio ocupe el orbital 4*s* en lugar del 3*d*.

En los ***metales de transición***, *los subniveles d están parcialmente llenos, o con facilidad forman cationes que tienen este subnivel incompleto*. Los metales de la primera serie de transición van del escandio ($Z = 21$) al cobre ($Z = 29$). En esta serie, los electrones adicionales se acomodan en los orbitales 3*d* siguiendo la regla de Hund. Sin embargo, dos elementos se apartan de esta regla. La configuración electrónica del cromo ($Z = 24$) es $[Ar]4s^13d^5$ y no $[Ar]4s^23d^4$, como se podría esperar. En el cobre se observa el mismo patrón, ya que su configuración electrónica es $[Ar]4s^13d^{10}$ en lugar de $[Ar]4s^2 3d^9$. Esta distribución se explica porque hay una estabilidad ligeramente mayor con los subinveles semillenos ($3d^5$) y completamente llenos ($3d^{10}$). Los electrones que se encuentran en el mismo subnivel (en este caso, los orbitales *d*) tienen la misma energía pero distinta distribución espacial. En consecuencia, su apantallamiento mutuo es relativamente pequeño y el núcleo los atrae con mayor fuerza cuando tienen la configuración $3d^5$. De acuerdo con la regla de Hund, el diagrama de orbital para el Cr es

Metales de transición.



Así, el Cr tiene un total de seis electrones no apareados. El diagrama de orbital para el cobre es



En este caso también se gana más estabilidad con el subnivel 3*d* completamente lleno.

Los subniveles 4*s* y 4*p* se llenan con el patrón más sencillo en los elementos que van del Zn ($Z = 30$) al Kr ($Z = 36$). En el rubidio ($Z = 37$), los electrones comienzan a entrar por el nivel de energía $n = 5$.

Tabla 7.3 Configuración electrónica de los elementos en su estado fundamental*

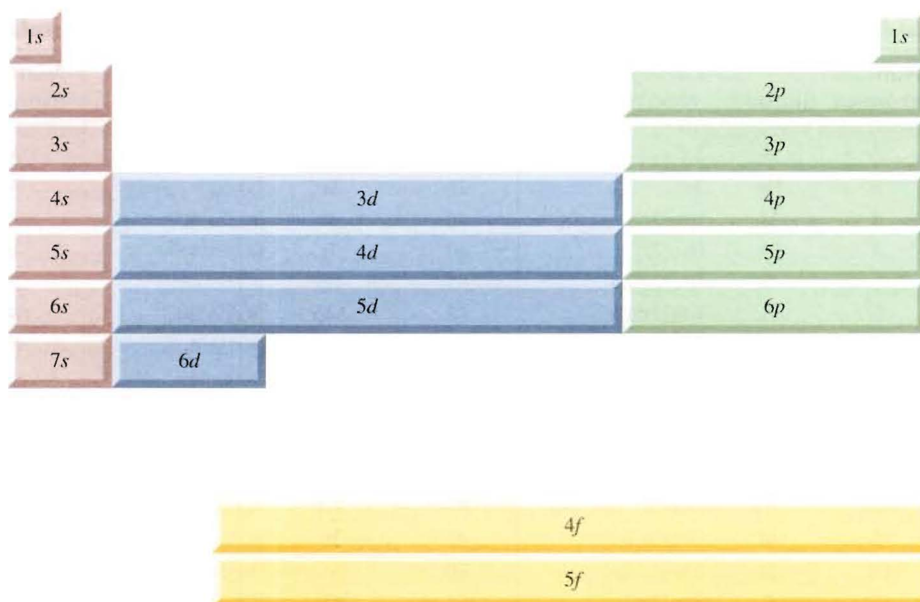
Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica	Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica	Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica
1	H	$1s^1$	37	Rb	$[Kr]5s^1$	73	Ta	$[Xe]6s^24f^{14}5d^3$
2	He	$1s^2$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	74	W	$[Xe]6s^24f^{14}5d^4$
3	Li	$[He]2s^1$	39	Y	$[Kr]5s^14d^1$	75	Re	$[Xe]6s^24f^{14}5d^5$
4	Be	$[He]2s^2$	40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	76	Os	$[Xe]6s^24f^{14}5d^6$
5	B	$[He]2s^22p^1$	41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$
6	C	$[He]2s^22p^2$	42	Mo	$[Kr]5s^24d^5$	78	Pt	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$
7	N	$[He]2s^22p^3$	43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	79	Au	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$
8	O	$[He]2s^22p^4$	44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$
9	F	$[He]2s^22p^5$	45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	81	Tl	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	82	Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
11	Na	$[Ne]3s^1$	47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	83	Bi	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	84	Po	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	85	At	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	86	Rn	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	89	Ac	$[Rn]7s^26d^1$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	90	Th	$[Rn]7s^26d^2$
19	K	$[Ar]4s^1$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	91	Pa	$[Rn]7s^25f^26d^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	92	U	$[Rn]7s^25f^36d^1$
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$	57	La	$[Xe]6s^25d^1$	93	Np	$[Rn]7s^25f^46d^1$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	58	Ce	$[Xe]6s^24f^15d^1$	94	Pu	$[Rn]7s^25f^6$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	59	Pr	$[Xe]6s^24f^3$	95	Am	$[Rn]7s^25f^7$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$	60	Nd	$[Xe]6s^24f^4$	96	Cm	$[Rn]7s^25f^76d^1$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	61	Pm	$[Xe]6s^24f^5$	97	Bk	$[Rn]7s^25f^9$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	62	Sm	$[Xe]6s^24f^6$	98	Cf	$[Rn]7s^25f^{10}$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	63	Eu	$[Xe]6s^24f^7$	99	Es	$[Rn]7s^25f^{11}$
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	64	Gd	$[Xe]6s^24f^75d^1$	100	Fm	$[Rn]7s^25f^{12}$
29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$	65	Tb	$[Xe]6s^24f^9$	101	Md	$[Rn]7s^25f^{13}$
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	66	Dy	$[Xe]6s^24f^{10}$	102	No	$[Rn]7s^25f^{14}$
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	67	Ho	$[Xe]6s^24f^{11}$	103	Lr	$[Rn]7s^25f^{14}6d^1$
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	68	Er	$[Xe]6s^24f^{12}$	104	Rf	$[Rn]7s^25f^{14}6d^2$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	69	Tm	$[Xe]6s^24f^{13}$	105	Db	$[Rn]7s^25f^{14}6d^3$
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	70	Yb	$[Xe]6s^24f^{14}$	106	Sg	$[Rn]7s^25f^{14}6d^4$
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	71	Lu	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$	107	Bh	$[Rn]7s^25f^{14}6d^5$
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	72	Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$	108	Hs	$[Rn]7s^25f^{14}6d^6$
						109	Mt	$[Rn]7s^25f^{14}6d^7$

* *El símbolo [He] denota el núcleo de gas noble del helio y representa $1s^2$. [Ne] es el núcleo de gas noble del neón, y representa $1s^22s^22p^6$. [Ar] es el núcleo de gas noble del argón, y representa $[Ne]3s^23s^6$. [Kr] es el núcleo de gas noble del kriptón, y representa $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$. [Xe] es el núcleo de gas noble del xenón, y representa $[Kr]5s^24d^{10}5p^6$. [Rn] es el núcleo de gas noble del radón, y representa $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$.*

Las configuraciones electrónicas de los metales de la segunda serie de transición [itrio ($Z = 39$) hasta plata ($Z = 47$)] también son irregulares, aunque aquí no se dan más detalles.

El sexto periodo de la tabla periódica comienza con cesio ($Z = 55$) y bario ($Z = 56$), que tienen las configuraciones electrónicas $[Xe]6s^1$ y $[Xe]6s^2$, respectivamente. Luego va el lantano ($Z = 57$). Según la figura 7.24, se espera que después de llenar el orbital $6s$, los demás electrones se acomoden en los orbitales $4f$. La realidad es que las energías de

FIGURA 7.26 *Clasificación de los grupos de elementos en la tabla periódica según el tipo de subnivel externo que se llena con electrones.*



los orbitales $5d$ y $4f$ son muy parecidas. De hecho, en el lantano el orbital $4f$ es un poco más energético que el $5d$, de ahí que su configuración electrónica sea $[Xe]6s^25d^1$ en lugar de $[Xe]6s^25f^1$.

Después del lantano siguen los 14 elementos que forman la ***serie de los lantánidos o de las tieras raras***, que van del cerio ($Z = 58$) al lutecio ($Z = 71$). Los metales de esta serie *tienen los subniveles 4f parcialmente llenos o con facilidad forman cationes que tienen estos subniveles incompletos*. Los electrones que se suman se acomodan en los orbitales $4f$. Este subnivel se llena totalmente en el lutecio, y el siguiente electrón entra en el subnivel $5d$. Observe que la configuración electrónica del gadolinio ($Z = 64$) es $[Xe]6s^24f^75d^1$ en lugar de $[Xe]6s^24f^8$. Como el cromo, el gadolinio gana más estabilidad con el subnivel ($4f^7$) semilleno.

Los metales de la tercera serie de transición, incluidos el lantano y el hafnio ($Z = 72$) hasta llegar al oro ($Z = 79$), se distinguen porque tienen lleno el subnivel $5d$; después se llenan los subniveles $6s$ y $6p$. Este patrón continúa hasta el radón ($Z = 86$).

La última hilera de elementos corresponde a la ***serie de los actínidos***, que comienza con el torio ($Z = 90$). *Muy pocos de estos elementos se encuentran en la naturaleza, la mayor parte se ha sintetizado.*

Con algunas excepciones, es factible escribir la configuración electrónica de cualquier elemento empleando como guía la figura 7.24. Con los elementos que se debe tener más cuidado son los metales de transición, los lantánidos y los actínidos. Como se señaló antes, para valores grandes del número cuántico principal n, el orden de llenado de un subnivel en un elemento puede cambiar para el siguiente elemento. En la figura 7.26 se agrupan los elementos según el tipo de subnivel que ocupan los electrones más externos.

Ejemplo 7.11 Escriba las configuraciones electrónicas del azufre y del paladio en su estado fundamental. El paladio es diamagnético.

Razonamiento y solución Azufre ($Z = 16$)

1. El azufre tiene 16 electrones.
2. Con 10 electrones se completa el primero y segundo periodos ($1s^22s^22p^6$). Quedan 6 electrones para llenar el orbital 3*s* y llenar parcialmente los orbitales 3*p*. Por tanto, la configuración electrónica del S es



$$1s^22s^22p^63s^23p^4$$

o $[Ne]3s^23p^4$.

Paladio ($Z = 46$)

1. El paladio tiene 46 electrones.
2. Se necesitan 36 electrones para completar el cuarto periodo, los 10 restantes se distribuyen entre los orbitales 5*s* y 4*d*. Las tres opciones son: *a)* $4d^{10}$, *b)* $4d^95s^1$ y *c)* $4d^85s^2$. Como el paladio atómico es diamagnético, su configuración electrónica debe ser



$$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^64d^{10}$$

o simplemente $[Kr]4d^{10}$. Las configuraciones en las opciones *b)* y *c)* dan átomos de Pd paramagnéticos.

Problemas similares: 7.91, 7.92.

Ejercicio Escriba la configuración electrónica del estado fundamental del fósforo (P).

Ecuaciones clave

- $u = \lambda\nu$ (7.1) Relaciona la velocidad de una onda con su longitud de onda y frecuencia.
- $E = h\nu$ (7.2) Relaciona la energía de un cuanto (y de un fotón) con la frecuencia.
- $E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right)$ (7.4) Energía de un átomo de hidrógeno en el estado *ien*ésimo.
- $\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$ (7.5) Energía de un fotón emitido cuando un electrón experimenta una transición desde el nivel ni hasta el nivel nf.
- $\lambda = \frac{h}{mu}$ (7.7) Relaciona la longitud de onda de una partícula con su masa *m* y su velocidad *u*.
- $\Delta x\Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$ (7.8) Con esta expresión se estima la incertidumbre en la posición o en el momento de una partícula.

Resumen de hechos y conceptos

1. La teoría cuántica desarrollada por Planck explica plenamente la emisión de radiación por los sólidos calentados. La teoría cuántica establece que los átomos y moléculas emiten energía radiante en cantidades discretas (cuanta) y no en forma continua. Este comportamiento está gobernado por la relación $E = h\nu$, donde E es la energía de la radiación, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. La energía se emite siempre en múltiplos enteros de $h\nu$ ($1h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,...).
2. Con la teoría cuántica, Einstein resolvió otro misterio de la física: el efecto fotoeléctrico. Einstein propuso que la luz se comporta como una corriente de partículas (fotones).

3. El espectro de líneas del hidrógeno, que aún era un misterio para los físicos del siglo XIX, también se explicaba con la teoría cuántica. El modelo que desarrolló Bohr para el átomo de hidrógeno suponía que la energía de su único electrón está cuantizada, es decir, limitada a ciertos valores definidos de energía por un entero, el número cuántico principal.
4. El estado de energía más estable de un electrón es el estado fundamental. Se dice que un electrón que se encuentra en un nivel de energía superior al de su estado más estable está en un estado excitado. En el modelo de Bohr, un electrón emite un fotón cuando pasa de un estado de mayor energía (un estado excitado) a otro de menor energía (el estado fundamental u otro estado menos excitado). La liberación de cantidades específicas de energía en forma de fotones explica las líneas del espectro de emisión del hidrógeno.
5. De Broglie amplió la descripción de Einstein del comportamiento onda-partícula de la luz a toda la materia en movimiento. La longitud de onda de una partícula en movimiento, de masa m y velocidad u, se expresa con la ecuación $\lambda = h/mu$ formulada por De Broglie.
6. La ecuación de Schrödinger describe los movimientos y energías de partículas subatómicas. Esta ecuación revolucionó la mecánica cuántica y abrió una nueva era para la física.
7. La ecuación de Schrödinger expresa los posibles estados de energía del electrón de un átomo de hidrógeno y la probabilidad de hallarlo en cierta región alrededor del núcleo. Estos resultados son aplicables con una exactitud razonable a los átomos polielectrónicos.
8. Un orbital atómico es una función (ψ) que define la distribución de densidad electrónica (ψ^2) en el espacio. Los orbitales se representan con diagramas de densidad electrónica o diagramas de contorno de superficie.
9. Cada electrón presente en un átomo se define por cuatro números cuánticos: el número cuántico principal n, que identifica la capa o nivel de energía principal del orbital, el número cuántico del momento angular ℓ, que determina la forma del orbital; el número cuántico magnético m_ℓ, que especifica la orientación del orbital en el espacio; y el número cuántico de espín electrónico m_s, que indica la dirección del espín del electrón en su propio eje.
10. El orbital individual s de cada nivel de energía es esférico y está centrado alrededor del núcleo. Cada uno de los tres orbitales p presentes en el nivel $n = 2$ y superiores tienen dos lóbulos; los pares de lóbulos forman ángulos rectos entre sí. A partir de $n = 3$, hay cinco orbitales d, de formas y orientaciones complejas.
11. La energía del electrón del átomo de hidrógeno está determinada sólo por su número cuántico principal. En los átomos polielectrónicos, el número cuántico principal y el número cuántico de momento angular determinan la energía de un electrón.
12. Dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (principio de exclusión de Pauli).
13. La distribución electrónica más estable en un subnivel es la que tiene el mayor número de espines paralelos (regla de Hund). Los átomos que tienen uno o más espines desapareados son paramagnéticos. Los átomos que tienen todos los electrones apareados son diamagnéticos.
14. El principio de Aufbau es la guía para la construcción de los elementos. La tabla periódica los clasifica según sus números atómicos y, por tanto, por las configuraciones electrónicas de sus átomos.

Palabras clave

Preguntas y problemas

Teoría cuántica y radiación electromagnética

Preguntas de repaso

7.1 Qué es una onda? Explique los siguientes términos relacionados con las ondas: longitud de onda, frecuencia y amplitud.

7.2 ¿Cuáles son las unidades de la longitud de onda y la frecuencia de las ondas electromagnéticas? ¿Cuál es la velocidad de la luz, en metros por segundo y en millas por hora?

7.3 Enumere los tipos de radiación electromagnética. Comience con la radiación que tiene la longitud de onda más larga y termine con la de longitud de onda más corta.

7.4 Dé los valores máximo y mínimo de longitud de onda que definen la región visible del espectro electromagnético.

7.5 Explique brevemente la teoría cuántica de Planck y el concepto de cuanto. ¿Cuáles son las unidades de la constante de Planck?

7.6 Dé dos ejemplos comunes que ilustren el concepto cuántico.

Problemas

7.7 Convierta 8.6×10^{13} Hz a nanómetros y 566 nm a hertz.

7.8 *a)* ¿Cuál es la frecuencia de la luz que tiene una longitud de onda de 456 nm? *b)* ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de una radiación que tiene una frecuencia de 2.45×10^9 Hz? (Éste es el tipo de radiación empleada en los hornos de microondas.)

7.9 La distancia promedio entre Marte y la Tierra es de $1.3 \times$ 108 millas. ¿Cuánto tiempo tomaría transmitir las imágenes de TV desde el vehículo espacial Viking, estacionado en la superficie de Marte, hasta la Tierra? (1 milla = 1.61 km.)

7.10 ¿Cuántos minutos le llevaría a una onda de radio viajar del planeta Venus a la Tierra? (La distancia promedio de Venus a la Tierra es de 28 millones de millas.)

7.11 La unidad SI de tiempo es el segundo, que se define como 9 192 631 770 ciclos de radiación asociada a un cierto proceso de emisión en el átomo de cesio. Calcule la longitud de onda de esta radiación (con tres cifras significativas). ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta longitud de onda?

7.12 La unidad SI de longitud es el metro, que se define como una longitud igual a 1 650 763.73 longitudes de onda de la luz emitida por una transición de energía particular en los átomos de kriptón. Calcule la frecuencia de la luz con tres cifras significativas.

El efecto fotoeléctrico

Preguntas de repaso

7.13 Explique el significado del efecto fotoeléctrico.

7.14 ¿Qué son los fotones? ¿Qué impacto tuvo la explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico en el desarrollo de la interpretación de la naturaleza ondulatoria y corpuscular de la radiación electromagnética?

Problemas

7.15 Un fotón tiene una longitud de onda de 624 nm. Calcule la energía del fotón en joules.

7.16 El color azul del cielo se debe a la dispersión de la luz solar por las moléculas del aire. La luz azul tiene una frecuencia de unos 7.5×10^4 Hz. *a)* Calcule la longitud de onda, en nm, asociada a esta radiación. *b)* Calcule la energía, en joules, de un solo fotón asociado a esta frecuencia.

7.17 Un fotón tiene una frecuencia de 6.0×10^4 Hz. *a)* Convierta esta frecuencia en longitud de onda (nm). ¿Esta frecuencia cae en la región visible? *b)* Calcule la energía (en joules) de este fotón. *c)* Calcule la energía (en joules) de 1 mol de fotones con esta frecuencia.

7.18 ¿Cuál es la longitud de onda, en nm, de una radiación que tiene un contenido de energía de 1.0×10^3 kJ/mol? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación?

7.19 Cuando el cobre es bombardeado con electrones de alta energía, se emiten rayos X. Calcule la energía (en joules) asociada a estos fotones si la longitud de onda de los rayos X es de 0.154 nm.

7.20 Una cierta forma de radiación electromagnética tiene una frecuencia de 8.11×10^4 Hz. *a)* ¿Cuál es su longitud de onda en nanómetros? ¿En metros? *b)* ¿En qué región del espectro electromagnético se asignaría? *c)* ¿Cuál es la energía (en joules) de un cuanto de esta radiación?

Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno

Preguntas de repaso

7.21 ¿Qué son los espectros de emisión? ¿Cómo se distinguen los espectros de líneas de los espectros continuos?

7.22 ¿Qué es un nivel de energía? Explique la diferencia entre estado fundamental y estado excitado.

7.23 Describa brevemente la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno y cómo explica ésta la forma de un espectro de emisión. ¿En qué se diferencia la teoría de Bohr de los conceptos de la física clásica?

7.24 Explique el significado del signo negativo en la ecuación (7.4).

Problemas

7.25 Explique por qué los elementos producen sus colores característicos cuando emiten fotones?

7.26 Algunos compuestos de cobre emiten luz verde cuando son calentados a la flama. ¿Cómo sabría que la luz es de una sola longitud de onda o una mezcla de dos o más longitudes de onda?

7.27 ¿Un material fluorescente podría emitir radiación en la región ultravioleta tras absorber luz visible? Explique su respuesta.

7.28 Explique por qué los astrónomos pueden saber qué elementos se encuentran en las estrellas lejanas analizando la radiación electromagnética que emiten las estrellas.

7.29 Examine los siguientes niveles de energía de un átomo hipotético:

E_4 ———— -1.0×10^{-19} J
E_3 ———— -5.0×10^{-19} J
E_2 ———— -10×10^{-19} J
E_1 ———— -15×10^{-19} J

a) ¿Cuál es la longitud de onda del fotón que puede excitar un electrón desde el nivel E_1 hasta el nivel E_4? *b*) ¿Cuál es la energía (en joules) que debe tener un fotón para excitar un electrón desde el nivel E_2 hasta el nivel E_3? *c*) Cuando un electrón cae desde el nivel E_3 hasta el nivel E_1, se dice que el átomo experimenta emisión. Calcule la longitud de onda del fotón emitido en este proceso.

7.30 La primera línea de la serie de Balmer aparece a una longitud de onda de 656.3 nm. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los dos niveles de energía asociados a la emisión que da origen a esta línea espectral?

7.31 Calcule la longitud de onda (en nm) de un fotón emitido por un átomo de hidrógeno cuando su electrón cae del nivel $n = 5$ al de $n = 3$.

7.32 Calcule la frecuencia (en Hz) y la longitud de onda (en nm) del fotón emitido por un átomo de hidrógeno cuando su electrón cae del nivel $n = 4$ al nivel $n = 2$.

7.33 El análisis espectral minucioso muestra que la luz amarilla de las lámparas de sodio (como las de los arbotantes) está formada de fotones de dos longitudes de onda, 589.0 nm y 589.6 nm. ¿Cuál es la diferencia de energía (en joules) entre estos dos fotones?

7.34 Un electrón de un átomo de hidrógeno experimenta una transición desde un estado energético de número cuántico principal n_i, al estado $n = 2$. Si el fotón emitido tiene una longitud de onda de 434 nm, ¿cuál es la magnitud de n_i?

Dualidad onda-partícula

Preguntas de repaso

7.35 Explique el enunciado: la materia y la radiación tienen "naturaleza dual".

7.36 ¿Cómo explica la hipótesis de De Broglie el hecho de que las energías del electrón del átomo de hidrógeno están cuantizadas?

7.37 ¿Por qué la ecuación (7.7) funciona sólo para partículas subatómicas, como los electrones y los átomos, pero no para los objetos macroscópicos?

7.38 ¿Una pelota de béisbol en movimiento poseee propiedades de onda? Si es así, ¿por qué no es posible determinar sus propiedades ondulatorias?

Problemas

7.39 Los neutrones térmicos son partículas que se mueven a velocidades comparables a las de las moléculas del aire a temperatura ambiente. Estos neutrones son los más eficaces para iniciar una reacción nuclear en cadena entre los isótopos de ^{235}U. Calcule la longitud de onda (en nm) asociada a un rayo de neutrones que se mueve a 7.00×10^2 m/s. (La masa de un neutrón es de 1.675×10^{-27} kg.)

7.40 Los protones pueden acelerarse a velocidades cercanas a las de la luz en los aceleradores de partículas. Estime la longitud de onda (en nm) de un protón que se desplaza a 2.90×10^8 m/s. (La masa de un protón es de 1.673×10^{-27} kg.)

7.41 ¿Cuál es la longitud de onda (en cm) de De Broglie de un colibrí de 12.4 g que vuela a 1.20×10^2 mph? (1 milla = 1.61 km.)

7.42 ¿Cuál es la longitud de onda (en nm) de De Broglie asociada con una pelota de ping-pong de 2.5 g que viaja a 35 mph?

Mecánica cuántica

Preguntas de repaso

7.43 ¿Cuáles son las limitaciones de la teoría de Bohr?

7.44 ¿Cuál es el principio de incertidumbre de Heisenberg? ¿Cuál es la ecuación de Schrödinger?

7.45 ¿Cuál es el significado físico de la función de onda?

7.46 ¿Cómo se utiliza el concepto de densidad electrónica para describir la posición de un electrón en el tratamiento de la mecánica cuántica para un átomo?

7.47 ¿Qué es un orbital atómico? ¿En qué se diferencia un orbital atómico de una órbita?

7.48 Describa las características de un orbital *s*, un orbital *p* y un orbital *d*. ¿Cuáles de los siguientes orbitales no existen: 1*p*, 2*s*, 2*d*, 3*p*, 3*d*, 3*f*, 4*g*?

7.49 ¿Por qué el diagrama de contorno de superficie es útil para representar un orbital atómico?

7.50 Describa los cuatro números cuánticos que definen a un electrón en un átomo.

7.51 ¿Qué número cuántico define un nivel? ¿Cuáles números cuánticos definen un subnivel?

7.52 ¿Cuáles de los cuatro números cuánticos (n, ℓ, m_ℓ y m_s) determinan *a*) la energía de un electrón en un átomo de hidrógeno y en un átomo polielectrónico, *b*) el tamaño de un orbital, *c*) la forma de un orbital y *d*) la orientación de un orbital en el espacio?

Problemas

7.53 Un electrón de un cierto átomo está en el nivel cuántico $n = 2$. Enumere los posibles valores de los subniveles ℓ y m_ℓ.

7.54 Un electrón de un átomo está en el nivel cuántico $n = 3$. Enumere los posibles valores de los subniveles ℓ y m_ℓ.

7.55 Dé los valores de los números cuánticos asociados con los siguientes orbitales: *a*) 2*p*, *b*) 3*s*, *c*) 5*d*.

7.56 Dé los valores de los números cuánticos (n, ℓ y m_ℓ) y el número de orbitales presentes en cada subnivel, para los siguientes subniveles: *a*) 4*p*, *b*) 3*d*, *c*) 3*s*, *d*) 5*f*.

7.57 Analice las diferencias y semejanzas entre un orbital 1*s* y un orbital 2*s*.

7.58 ¿Cuál es la diferencia entre un orbital $2p_x$ y un orbital $2p_y$?

7.59 Enumere los subniveles y orbitales asociados al número cuántico principal n, si $n = 5$.

7.60 Enumere los subniveles y orbitales asociados al número cuántico principal n, si $n = 6$.

7.61 Calcule el número total de electrones que pueden ocupar *a*) un orbital *s*, *b*) tres orbitales *p*, *c*) cinco orbitales *d*, *d*) siete orbitales *f*.

7.62 ¿Cuál es el número total de electrones que pueden permanecer en todos los orbitales que tengan el mismo número cuántico principal n?

7.63 Determine el máximo número de electrones que se pueden encontrar en cada uno de los siguientes subniveles: $3s$, $3d$, $4p$, $4f$, $5f$.

7.64 Indique el número total de *a*) electrones p en el N ($Z = 7$); *b*) electrones s en el Si ($Z = 14$) y *c*) electrones $3d$ en el S ($Z = 16$).

7.65 Construya una tabla con todos los orbitales permitidos en los cuatro primeros niveles de energía principales del átomo de hidrógeno. Designe cada tipo (por ejemplo, s, p) y señale cuántos orbitales hay de cada tipo.

7.66 ¿Por qué los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$ tienen la misma energía en el átomo de hidrógeno pero distintas energías en un átomo polielectrónico?

7.67 Para cada uno de los siguientes pares de orbitales del hidrógeno, indique cuál es el que tiene más energía: *a*) $1s$, $2s$; *b*) $2p$, $3p$; *c*) $3d_{xy}$, $3d_{yz}$; *d*) $3s$, $3d$; *e*) $4f$, $5s$.

7.68 Para cada uno de los siguientes pares de orbitales de un átomo polielectrónico, indique cuál orbital es el que tiene menos energía: *a*) $2s$, $2p$; *b*) $3p$, $3d$; *c*) $3s$, $4s$; *d*) $4d$, $5f$.

Orbitales atómicos

Preguntas de repaso

7.69 Describa las formas de los orbitales s, p y d. ¿Cómo se relacionan estos orbitales con los números cuánticos n, ℓ y m_ℓ?

7.70 Enumere los orbitales de hidrógeno en orden creciente de energía.

Configuración electrónica

Preguntas de repaso

7.71 ¿Qué es la configuración electrónica ? Describa la trascendencia que tuvieron el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund en la escritura de la configuración electrónica de los elementos.

7.72 Explique el significado del símbolo $4d^6$.

7.73 Explique el significado de los términos diamagnético y paramagnético. Dé un ejemplo de un átomo diamagnético y un ejemplo de un átomo paramagnético. ¿Qué significa la expresión: los electrones están apareados?

7.74 ¿Qué significa el término "apantallamiento de electrones" en un átomo? Utilice el átomo de litio como ejemplo y explique cómo influye este proceso en la energía de los electrones de un átomo.

7.75 Defina los siguientes términos y dé un ejemplo de cada uno: metales de transición, lantánidos, actínidos.

7.76 ¿Por qué las configuraciones electrónicas del Cr y del Cu en su estado fundamental no corresponden a las que se esperaría?

7.77 Explique qué significa núcleo de gas noble. Escriba la configuración electrónica del núcleo de gas noble del xenón.

7.78 Comente qué tan correcto es el siguiente enunciado: la probabilidad de encontrar dos electrones que tengan los cuatro números cuánticos iguales es cero.

Problemas

7.79 Señale cuáles de los siguientes conjuntos de números cuánticos son inaceptables y explique por qué: *a*) $(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, *b*) $(3, 0, 0, +\frac{1}{2})$, *c*) $(2, 2, 1, +\frac{1}{2})$, *d*) $(4, 3, -2, +\frac{1}{2})$, *e*) $(3, 2, 1, 1)$.

7.80 Las configuraciones electrónicas del estado fundamental que se muestran aquí son incorrectas. Explique qué errores se han cometido en cada una y escriba las configuraciones electrónicas correctas:

Al: $1s^22s^22p^43s^23p^3$
B: $1s^22s^22p^5$
F: $1s^22s^22p^6$

7.81 El número atómico de un elemento es 73. ¿Los átomos de este elemento son diamagnéticos o paramagnéticos?

7.82 ¿Cuántos electrones no apareados existen en cada uno de los siguientes átomos?: B, Ne, P, Sc, Mn, Se, Kr, Fe, Cd, I, Pb.

7.83 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos en su estado fundamental: B, V, Ni, As, I, Au.

7.84 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos en su estado fundamental: Ge, Fe, Zn, Ni, W, Tl.

7.85 La configuración electrónica de un átomo neutro es $1s^22s^22p^63s^2$. Escriba un conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los electrones. ¿Cuál es el nombre de este elemento?

7.86 Cuál de las siguientes especies tiene más electrones no apareados? S^+, S o S^-. Explique cómo llegó a la respuesta.

El principio de Aufbau

Preguntas de repaso

7.87 Enuncie el principio de Aufbau y explique qué función desempeña en la clasificación de los elementos en la tabla periódica.

7.88 Describa las características de los siguientes grupos de elementos: metales de transición, lantánidos, actínidos.

7.89 ¿Qué es el núcleo de un gas noble? ¿Por qué simplifica la escritura de las configuraciones electrónicas?

7.90 ¿Cuál es el grupo y el periodo del elemento osmio?

Problemas

7.91 Aplique el principio de Aufbau para obtener la configuración electrónica del selenio en su estado fundamental.

7.92 Aplique el principio de Aufbau para obtener la configuración electrónica del tecnecio en su estado fundamental.

Problemas adicionales

7.93 Cuando un compuesto que contiene iones cesio se calienta a la llama de un mechero Bunsen, emite fotones con una energía de 4.30×10^{-19} J. ¿De qué color es la llama de cesio?

7.94 Explique si son correctos los siguientes enunciados: *a*) El electrón del átomo de hidrógeno está en una órbita que nunca se acerca al núcleo más de 100 pm. *b*) Los espectros de absorción atómica se deben a las transiciones de electrones

desde niveles de menor energía a niveles de mayor energía. *c*) Un átomo polielectrónico se comporta en cierto modo como un sistema solar que tiene varios planetas.

7.95 Describa con exactitud las diferencias entre cada uno de los siguientes términos: *a*) longitud de onda y frecuencia, *b*) propiedades de onda y propiedades de partícula, *c*) energía cuántica y variación continua de energía.

7.96 ¿Cuál es el máximo número de electrones de un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos? Especifique en qué orbitales pueden hallarse estos electrones. *a*) $n = 2, m_s = +\frac{1}{2}$; *b*) $n = 4, m_\ell = +1$; *c*) $n = 3, \ell = 2$; *d*) $n = 2, \ell = 0, m_s = -\frac{1}{2}$; *e*) $n = 4, \ell = 3, m_\ell = -2$.

7.97 Identifique a los siguientes personajes y reseñe sus contribuciones al desarrollo de la teoría cuántica: Bohr, De Broglie, Einstein, Planck, Heisenberg, Schrödinger.

7.98 ¿Qué propiedades de los electrones se utilizan en un microscopio electrónico?

7.99 En un experimento fotoeléctrico, un estudiante utiliza una fuente de luz que tiene una frecuencia mayor de la necesaria para liberar a los electrones de un cierto metal. Sin embargo, tras aplicar continuamente el rayo de luz en la misma zona del metal y por largo tiempo, el estudiante nota que la máxima energía cinética de los electrones emitidos empieza a disminuir, aunque la frecuencia de la luz se mantenga constante. Explique este comportamiento.

7.100 Una bola rápida lanzada por un *pitcher* se ha cronometrado en unas 100 mph. *a*) Calcule la longitud de onda (en nm) de una pelota de béisbol de 0.141 kg a esta velocidad. *b*) ¿Qué longitud de onda tendría un átomo de hidrógeno a la misma velocidad? (1 milla = 1 609 m.)

7.101 Si se toma en cuenta sólo la configuración electrónica del estado fundamental, ¿hay más elementos con átomos diamagnéticos o con átomos paramagnéticos? Explique su respuesta.

7.102 Un láser de rubí produce pulsos de radiación con duración de 1.00×10^{-9} s y una longitud de onda de 633 nm. *a*) Si el láser produce 0.376 J de energía por pulso, ¿cuántos fotones se generan en cada pulso? *b*) Calcule la potencia del láser por pulso (en watts). (1 W = 1 J/s.)

7.103 Una muestra de 368 g de agua absorbe radiación infrarroja de 1.06×10^4 nm de un láser de dióxido de carbono. Suponiendo que toda la radiación absorbida se transforma en calor, calcule cuántos fotones se necesitan para elevar la temperatura del agua en 5.00°C a esa longitud de onda.

7.104 Se ha sugerido que la fotodisociación del agua:



$$H_2O(\ell) + h\nu \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

puede ser una fuente de hidrógeno. El $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ para la reacción, calculado a partir de los datos termoquímicos es de 285.8 kJ por mol de agua transformada. Calcule la máxima longitud de onda (en nm) que aportaría la energía suficiente. En principio, ¿sería factible utilizar la luz solar como fuente de energía para este proceso?

7.105 Las líneas espectrales de las series de Lyman y de Balmer no se traslapan. Compruebe este enunciado con el cálculo de la longitud de onda más larga asociada a la serie de Lyman y la longitud de onda más corta asociada a la serie de Balmer (en nm).

7.106 Sólo una fracción de la energía eléctrica suministrada a una lámpara de tungsteno se convierte en luz visible. El resto de la energía aparece como radiación infrarroja (es decir, calor). Una bombilla de 75 W transforma en luz visible el 15.0% de la energía que recibe (suponiendo que la longitud de onda es de 550 nm). ¿Cuántos fotones emite la bombilla por segundo? (1 W = 1 J/s.)

7.107 Los lentes de ciertas gafas para sol tienen incorporados pequeños cristales de cloruro de plata (AgCl). Al exponerse a la luz de longitud de onda adecuada, sucede la siguiente reacción:



$$AgCl \longrightarrow Ag + Cl$$

Los átomos de Ag formados producen un color gris uniforme que atenúa los reflejos. Si el ΔH de la reacción es 284 kJ, calcule la máxima longitud de onda de la luz que puede inducir este proceso.

7.108 El ion He^+ tiene un solo electrón, de ahí que se parece al ion hidrógeno. Calcule las longitudes de onda, en orden creciente, de las primeras cuatro transiciones del ion He^+ en la serie de Balmer. Compárelas con las longitudes de onda de las mismas transiciones en un átomo de H. Explique las diferencias. (La constante de Rydberg para el ion He^+ es de 8.72×10^{-18} J.)

7.109 El ozono (O_3) de la estratosfera absorbe la radiación nociva del Sol al experimentar la siguiente descomposición: $O_3 \longrightarrow O + O_2$. *a*) Consulte la tabla 6.3 y calcule el ΔH° de este proceso. *b*) Calcule la máxima longitud de onda de los fotones (en nm) que poseen esta energía para provocar la descomposición fotoquímica del ozono.

7.110 La retina del ojo humano es capaz de detectar luz cuando la energía radiante incidente es de por lo menos 4.0×10^{-17} J. ¿Cuántos fotones de una luz de 600 nm de longitud de onda equivalen a esta energía?

7.111 El electrón de un átomo de H puede regresar desde un estado excitado al estado fundamental de dos maneras: *a*) por transición directa con emisión de un fotón de longitud de onda λ_1 y *b*) pasando por un estado excitado intermedio que se alcanza con la emisión de un fotón de longitud de onda λ_2. Este intermediario decae posteriormente al estado fundamental emitiendo otro fotón de longitud de onda λ_3. Desarrolle una ecuación que relacione λ_1 con λ_2 y λ_3.

7.112 Se llevó a cabo un experimento fotoeléctrico aplicando por separado un láser de 450 nm (luz azul) y otro de 560 nm (luz amarilla) sobre una superficie metálica limpia y midiendo la cantidad de electrones liberados y su energía cinética. ¿Cuál luz generaría más electrones? ¿Cuál luz liberaría electrones de mayor energía cinética? Suponga que con cada luz láser se aplica la misma cantidad de energía a la superficie del metal y que sus frecuencias superan la frecuencia umbral.

7.113 Dibuje las formas (con contornos de superficie) de los siguientes orbitales: *a*) $2p_y$, *b*) $3d_{z^2}$, *c*) $3d_{x^2-y^2}$. (Muestre los ejes de las coordenadas en los dibujos.)

7.114 Todas las configuraciones electrónicas descritas en este capítulo se refieren a los átomos gaseosos en su estado fundamental. Un átomo puede absorber un cuanto de energía y promover uno de sus electrones a un orbital de mayor energía. Cuando esto sucede, se dice que el átomo está en un

estado excitado. En seguida se muestran las configuraciones electrónicas de algunos átomos excitados. Identifique estos átomos y escriba sus configuraciones electrónicas en el estado fundamental:

a) $1s^12s^1$
b) $1s^22s^22p^23d^1$
c) $1s^22s^22p^64s^1$
d) $[Ar]4s^13d^{10}4p^4$
e) $[Ne]3s^23p^43d^1$

7.115 Dibuje los diagramas de orbital de los átomos que tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

a) $1s^22s^22p^5$
b) $1s^22s^22p^63s^23p^3$
c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^7$

7.116 Si Rutherford y sus colaboradores hubieran utilizado electrones en lugar de partículas alfa para demostrar la estructura del núcleo (véase capítulo 2), ¿qué hubieran descubierto?

7.117 Los científicos han encontrado átomos de hidrógeno interestelar que tienen número cuántico n del orden de varios cientos. Calcule la longitud de onda de la luz emitida cuando un átomo de H experimenta una transición desde $n = 236$ a $n = 235$. ¿En qué región del espectro electromagnético cae esta longitud de onda?

7.118 Calcule la longitud de onda de un átomo de helio cuya velocidad es igual a la raíz de la velocidad cuadrática media a 20°C.

7.119 La energía de ionización es la mínima energía requerida para quitar un electrón de un átomo. Esta energía suele estar expresada en unidades de kJ/mol, es decir, la energía en kilojoules necesaria para un mol de electrones a un mol de átomos. *a)* Calcule la energía de ionización del átomo de hidrógeno. *b)* Repita el cálculo para la remoción de electrones desde el estado $n = 2$.

7.120 Un electrón de un átomo de hidrógeno se excita desde el estado fundamental al estado $n = 4$. Indique (con falso o verdadero) qué tan ciertos son los siguientes enunciados:

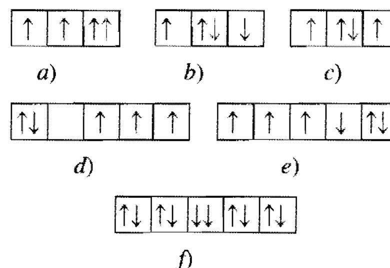
a) $n = 4$ es el primer estado excitado.
b) Ionizar (quitar) un electrón desde $n = 4$ demanda más energía que desde el estado fundamental.
c) El electrón está más alejado (en promedio) del núcleo en el estado $n = 4$ que en el estado fundamental.
d) La longitud de onda de la luz emitida cuando el electrón cae del nivel $n = 4$ al nivel $n = 1$ es mayor que cuando lo hace desde $n = 4$ hasta $n = 2$.
e) La longitud de onda que absorbe el átomo al pasar del nivel $n = 1$ hasta $n = 4$ es idéntica a la de la luz emitida cuando pasa desde $n = 4$ hasta $n = 1$.

7.121 La energía de ionización de un cierto elemento es de 412 kJ/mol (véase problema 7.119). Sin embargo, cuando los átomos de este elemento están en el primer estado excitado, la energía de ionización es de sólo 126 kJ/mol. Con base en esta información, calcule la longitud de onda de la luz emitida durante la transición desde el primer estado excitado hasta el estado fundamental.

7.122 Los alveolos son finos sacos de aire de los pulmones (véase problema 5.122) que tienen un diámetro promedio de 5.0×10^{-5} m. Suponga que una molécula de oxígeno (5.3×10^{-26} kg) queda atrapada en uno de estos sacos. Calcule la incertidumbre asociada a la velocidad de esta molécula. (*Sugerencia*: la máxima incertidumbre en la posición de la molécula está dada por el diámetro del alveolo.)

7.123 ¿Cuántos fotones deben ser absorbidos a 660 nm para fundir 5.0×10^2 g de hielo? En promedio, ¿cuántas moléculas de H_2O de hielo se transforman en agua líquida por cada fotón? (*Sugerencia*: para fundir 1 g de hielo a 0°C se necesitan 334 J.)

7.124 Abajo se muestra parte de los diagramas de orbital que representan las configuraciones electrónicas de ciertos elementos en su estado fundamental. ¿Cuál de estos diagramas viola el principio de exclusión de Pauli? ¿Cuál viola la regla de Hund?

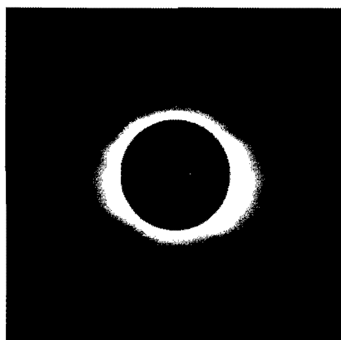


7.125 La luz UV que broncea la piel cae en la región de 320 a 400 nm. Calcule la energía total (en joules) que absorbe una persona expuesta a esta radiación durante 2.0 horas, dado que en un intervalo de 80 nm (320 a 400 nm) chocan un total de 2.0×10^{16} fotones en la superficie de la Tierra por centímetro cuadrado por segundo y el área corporal expuesta es de 0.45 m^2. Suponga que el cuerpo absorbe sólo la mitad de la radiación y refleja el resto. (*Sugerencia*: utilice una longitud de onda promedio de 360 nm para calcular la energía de un fotón.)

7.126 El Sol se rodea de un círculo blanco de material gaseoso llamado corona, que sólo es visible durante un eclipse total de Sol. La temperatura de la corona es de varios millones de grados Celsius, suficiente para romper las moléculas y quitar algunos o todos los electrones de los átomos. Los astronautas han estimado la temperatura de la corona examinando las líneas de emisión de los iones de algunos elementos, por ejemplo, analizando el espectro de emisión de los iones Fe^{14+}. Si se sabe que para convertir Fe^{13+} en Fe^{14+} se precisan 3.5×10^4 kJ/mol, estime la temperatura de la corona del Sol. (*Sugerencia*: la energía cinética promedio de un mol de gas es $\frac{3}{2}RT$.)

7.127 En 1996, los físicos produjeron un antiátomo de hidrógeno. En este átomo, que equivale a la antimateria de un átomo ordinario, las cargas eléctricas de todas las partículas que lo forman están invertidas. Así, el núcleo de un antiátomo se forma de un antiprotón, con una masa igual a la del protón pero con carga negativa, mientras que en lu-

gar del electrón existe un antielectrón (también conocido como positrón), cuya masa es igual a la del electrón pero lleva una carga positiva. ¿Cabría esperar que los niveles de energía, los espectros de emisión y los orbitales atómicos de un átomo de antihidrógeno fueran distintos de los del átomo de hidrógeno? ¿Qué sucedería si un átomo de antihidrógeno chocara con un átomo de hidrógeno?



7.128 Utilice la ecuación (5.13) para calcular la longitud de onda de De Broglie de una molécula de N_2 a 300 K.

Respuestas a los ejercicios

7.1 625 Hz. **7.2** 8.24 m. **7.3** 3.39 3 10^3 nm. **7.4** 2.63 3 10^3 nm. **7.5** 56.6 nm. **7.6** $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. **7.7** 16. **7.8** $(5, 1, -1, +\frac{1}{2})$, $(5, 1, 0, +\frac{1}{2})$, $(5, 1, 1, +\frac{1}{2})$, $(5, 1, -1, -\frac{1}{2})$, $(5, 1, 0, -\frac{1}{2})$, $(5, 1, 1, -\frac{1}{2})$. **7.9** 32. **7.10** $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 1, -1, +\frac{1}{2})$. Existen otras cinco maneras de escribir los números cuánticos para el último electrón. **7.11** [Ne] $3s^2 3p^3$.

ELEMENTS

	Hydrogen.	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5,4		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

Tabla de los elementos de John Dalton, recopilada a principios del siglo XIX. Actualmente se conocen 115 elementos.

CAPÍTULO 8

Relaciones periódicas de los elementos

Introducción

Muchas de las propiedades químicas de los elementos se explican en términos de su configuración electrónica. Debido a que los electrones llenan los orbitales atómicos de manera muy ordenada, no es sorprendente que los elementos con configuraciones electrónicas semejantes, como sodio y potasio, se comporten en muchos aspectos de manera similar y que, en general, las propiedades de los elementos muestren tendencias observables. Los químicos del siglo XIX descubrieron tendencias periódicas en las propiedades físicas y químicas de los elementos mucho antes de que la teoría cuántica apareciera en escena. A pesar de que estos químicos desconocían la existencia de electrones y protones, sus esfuerzos para sistematizar la química de los elementos resultaron notablemente acertados. Sus principales fuentes de información fueron las masas atómicas de los elementos y otras propiedades físicas y químicas conocidas.

8.1 Desarrollo de la tabla periódica

En el siglo XIX, cuando los químicos sólo contaban con una vaga idea respecto a los átomos y las moléculas, y sin saber aún de la existencia de los electrones y protones, desarrollaron una tabla periódica utilizando su conocimiento de las masas atómicas. Ya se habían hecho mediciones exactas de la masa atómica de muchos elementos. Ordenar los elementos de acuerdo con sus masas atómicas en una tabla periódica, parecía una idea lógica para los químicos de aquella época, quienes pensaban que el comportamiento químico debería estar relacionado, de alguna manera, con la masa atómica.

En 1864, el químico inglés John Newlands[1] observó que cuando los elementos se ordenaban según sus masas atómicas, cada octavo elemento mostraba propiedades semejantes. Newlands se refirió a esta peculiar relación como la *ley de las octavas*. Sin embargo, tal "ley" resultó inadecuada para elementos de mayor masa que el calcio, por lo cual el trabajo de Newlands fue rechazado por la comunidad científica.

En 1869, el químico ruso Dmitri Mendeleev[2] y el químico alemán Lothar Meyer,[3] propusieron de manera independiente un acomodo mucho más amplio para los elementos, basado en la repetición periódica y regular de sus propiedades. El sistema de clasificación de Mendeleev superó sobremanera al de Newlands particularmente en dos aspectos. Primero, agrupó los elementos en forma más exacta, de acuerdo con sus propiedades, y segundo, porque hizo viable la predicción de las propiedades de varios elementos que no se descubrían aún. Por ejemplo, Mendeleev planteó la existencia de un elemento desconocido que llamó eka-aluminio y predijo algunas de sus propiedades. (*Eka* es una palabra en sánscrito que significa "primero"; así, el eka-aluminio sería el primer elemento bajo el aluminio en el mismo grupo.) Cuando el galio se descubrió, cuatro años más tarde, notó que sus propiedades coincidían significativamente con las propiedades que pronosticó para el eka-aluminio:

	Eka-aluminio (Ea)	Galio (Ga)
Masa atómica	68 uma	69.9 uma
Punto de fusión	Bajo	30.15°C
Densidad	5.9 g/cm^3	5.94 g/cm^3
Fórmula del óxido	Ea_2O_3	Ga_2O_3

En el apéndice 1 se explican los nombres y los símbolos de los elementos.

La tabla periódica de Mendeleev incluyó los 66 elementos que se conocían hasta entonces. En 1900 ya se habían incorporado en la lista alrededor de 30 elementos más, con lo que se completaron algunos de los espacios vacíos. En la figura 8.1 se muestra una tabla cronológica del descubrimiento de los elementos.

A pesar de que esta tabla periódica tuvo gran éxito, sus primeras versiones mostraron algunas incongruencias. Por ejemplo, la masa atómica del argón (39.95 uma) es mayor que la del potasio (39.10 uma). Si los elementos se hubieran ordenado sólo de acuerdo con su masa atómica creciente, el argón debería aparecer en la posición que ocupa el potasio en la tabla periódica moderna (véase parte interna de la portada). Pero

[1] John Alexander Reina Newlands (1838-1898). Químico inglés. El trabajo de Newlands fue un gran paso para la clasificación de los elementos. Desafortunadamente, debido a sus limitaciones, fue sujeto a muchas críticas e incluso al ridículo. En una reunión se le preguntó ¡si nunca se le había ocurrido acomodar los elementos por sus iniciales! Sin embargo, en 1887 Newlands fue honrado por la Royal Society of London por su contribución.

[2] Dmitri Ivanovich Mendeleev (1836-1907). Químico ruso. Su trabajo sobre la clasificación periódica de los elementos es reconocido por muchos como la contribución más importante del siglo XIX.

[3] Julius Lothar Meyer (1830-1895). Químico alemán. Además de su contribución a la tabla periódica, Meyer también descubrió la afinidad química de la hemoglobina por el oxígeno.



FIGURA 8.1 *Fechas del descubrimiento de los elementos. No se ha asignado un nombre a los elementos 110-112, 114, 116 y 118*, y los elementos 113, 115 y 117 aún no se han sintetizado.*

ningún químico colocaría al argón, un gas inerte, en el mismo grupo que el litio y el sodio, dos metales muy reactivos. Dichas discrepancias sugirieron que otra propiedad diferente a la masa atómica debería ser la base de la periodicidad observada. Resultó que dicha propiedad se relaciona con el número atómico, concepto desconocido para Mendeleev y sus contemporáneos.

Al utilizar los datos experimentales de dispersión (véase sección 2.2), Rutherford calculó el número de cargas positivas que había en el núcleo de algunos elementos, pero la importancia de esos números se comprendió unos años más tarde. En 1913 un joven físico inglés, Henry Moseley,[4] descubrió una correlación entre lo que él llamó *número atómico* y la frecuencia de los rayos X que se generaban al bombardear un elemento con electrones de alta energía. Moseley observó que la frecuencia de los rayos X emitidos por los elementos se podía correlacionar con la ecuación

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

[4] Henry Gwyn-Jeffreys Moseley (1887-1915). Físico inglés. Moseley descubrió la relación entre los espectros de rayos X y el número atómico. Lugarteniente de los "Ingenieros Reales", fue muerto en acción a la edad de 28 años, durante la campaña británica en Gallipoli, Turquía.

donde ν es la frecuencia de los rayos X emitidos y *a* y *b* son constantes para todos los elementos. Así, a partir de la raíz cuadrada de la frecuencia medida de los rayos X emitidos, es posible determinar el número atómico de un elemento.

Con muy pocas excepciones, Moseley encontró que el número atómico aumenta en el mismo orden que la masa atómica. Por ejemplo, el calcio es el vigésimo elemento en orden de masa atómica creciente y tiene un número atómico de 20. Entonces ahora tienen sentido las discrepancias que habían encontrado anteriormente los científicos. El número atómico del argón y el potasio es 18 y 19, respectivamente, por lo que este último debe ir después del argón en la tabla periódica.

Por lo general, una tabla periódica moderna indica el número atómico junto al símbolo del elemento. Como ya se sabe, el número atómico también señala el número de electrones en los átomos de un elemento. La configuración electrónica de los elementos ayuda a explicar la repetición de las propiedades físicas y químicas. La importancia y la utilidad de la tabla periódica radican en el hecho de que mediante el conocimiento de las propiedades y las tendencias generales dentro de un grupo o periodo, se predice, con bastante exactitud, las propiedades de cualquier elemento, aun cuando no sea común el elemento.

8.2 Clasificación periódica de los elementos

En la figura 8.2 se muestra la tabla periódica junto con la configuración electrónica en estado fundamental de los electrones externos de los elementos. (Las configuraciones electrónicas de los elementos también se encuentran en la tabla 7.3.) Empezando con el hidrógeno, se observa que los subniveles se llenan en el orden que se aprecia en la figura 7.24. De acuerdo con el tipo de subnivel que se ha llenado, los elementos se dividen en categorías: los elementos representativos, los gases nobles, los elementos de transición (o metales de transición), los lantánidos y los actínidos. Los ***elementos representativos*** (llamados también *elementos del grupo principal*) son *los elementos de los grupos 1A a 7A, todos los cuales tienen incompletos los subniveles s o p del máximo número cuántico principal.* Con excepción del helio, los ***gases nobles*** (*los elementos del grupo 8A*) *tienen completamente lleno el subnivel p.* (Las configuraciones electrónicas son $1s^2$ para el helio y ns^2np^6 para el resto de los gases nobles, donde *n* es el número cuántico principal del nivel más alto.)

Los metales de transición son los elementos de los grupos 1B y 3B hasta 8B, los cuales tienen incompleto el subnivel *d*, o forman fácilmente cationes con el subnivel *d* incompleto. (Algunas veces se hace referencia a estos metales como los elementos de transición del bloque *d*.) La numeración no secuencial de los metales de transición en la tabla periódica (es decir, 3B-8B, seguida por 1B-2B) obedece a la correspondencia que existe entre la configuración electrónica externa de estos elementos con la de los elementos representativos. Por ejemplo, tanto el escandio como el galio tienen tres electrones externos. Sin embargo, como se encuentran en diferentes tipos de orbitales atómicos, se colocan en distintos grupos (3A y 3B). Los metales hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) no cumplen con esta clasificación y los tres se colocan en el grupo 8B. Los elementos del grupo 2B, Zn, Cd y Hg, no son elementos representativos ni metales de transición. Este grupo de metales no tiene un nombre especial. Cabe hacer notar que la designación de grupo A y B no es universal. En Europa, se utiliza B para los elementos representativos y A para los metales de transición, que es justamente lo opuesto al convenio de Estados Unidos de América. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomienda numerar las columnas de manera secuencial con números arábigos, desde 1 hasta 18 (véase figura 8.2). Esta propuesta ha generado grandes controversias en la comunidad química internacional y se están analizando tanto las ventajas como los inconvenientes que presenta. En este texto, se utilizará el convenio de Estados Unidos de Norteamérica.

	1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1	1 **H** $1s^1$																	2 **He** $1s^2$
2	3 **Li** $2s^1$	4 **Be** $2s^2$											5 **B** $2s^22p^1$	6 **C** $2s^22p^2$	7 **N** $2s^22p^3$	8 **O** $2s^22p^4$	9 **F** $2s^22p^5$	10 **Ne** $2s^22p^6$
3	11 **Na** $3s^1$	12 **Mg** $3s^2$											13 **Al** $3s^23p^1$	14 **Si** $3s^23p^2$	15 **P** $3s^23p^3$	16 **S** $3s^23p^4$	17 **Cl** $3s^23p^5$	18 **Ar** $3s^23p^6$
4	19 **K** $4s^1$	20 **Ca** $4s^2$	21 **Sc** $4s^23d^1$	22 **Ti** $4s^23d^2$	23 **V** $4s^23d^3$	24 **Cr** $4s^13d^5$	25 **Mn** $4s^23d^5$	26 **Fe** $4s^23d^6$	27 **Co** $4s^23d^7$	28 **Ni** $4s^23d^8$	29 **Cu** $4s^13d^{10}$	30 **Zn** $4s^23d^{10}$	31 **Ga** $4s^24p^1$	32 **Ge** $4s^24p^2$	33 **As** $4s^24p^3$	34 **Se** $4s^24p^4$	35 **Br** $4s^24p^5$	36 **Kr** $4s^24p^6$
5	37 **Rb** $5s^1$	38 **Sr** $5s^2$	39 **Y** $5s^24d^1$	40 **Zr** $5s^24d^2$	41 **Nb** $5s^14d^4$	42 **Mo** $5s^14d^5$	43 **Tc** $5s^24d^5$	44 **Ru** $5s^14d^7$	45 **Rh** $5s^14d^8$	46 **Pd** $4d^{10}$	47 **Ag** $5s^14d^{10}$	48 **Cd** $5s^24d^{10}$	49 **In** $5s^25p^1$	50 **Sn** $5s^25p^2$	51 **Sb** $5s^25p^3$	52 **Te** $5s^25p^4$	53 **I** $5s^25p^5$	54 **Xe** $5s^25p^6$
6	55 **Cs** $6s^1$	56 **Ba** $6s^2$	57 **La** $6s^25d^1$	72 **Hf** $6s^25d^2$	73 **Ta** $6s^25d^3$	74 **W** $6s^25d^4$	75 **Re** $6s^25d^5$	76 **Os** $6s^25d^6$	77 **Ir** $6s^25d^7$	78 **Pt** $6s^15d^9$	79 **Au** $6s^15d^{10}$	80 **Hg** $6s^25d^{10}$	81 **Tl** $6s^26p^1$	82 **Pb** $6s^26p^2$	83 **Bi** $6s^26p^3$	84 **Po** $6s^26p^4$	85 **At** $6s^26p^5$	86 **Rn** $6s^26p^6$
7	87 **Fr** $7s^1$	88 **Ra** $7s^2$	89 **Ac** $7s^26d^1$	104 **Rf** $7s^26d^2$	105 **Db** $7s^26d^3$	106 **Sg** $7s^26d^4$	107 **Bh** $7s^26d^5$	108 **Hs** $7s^26d^6$	109 **Mt** $7s^26d^7$	110 $7s^26d^8$	111 $7s^26d^9$	112 $7s^26d^{10}$	(113)	114	(115)	116	(117)	118

58 **Ce** $6s^24f^15d^1$	59 **Pr** $6s^24f^3$	60 **Nd** $6s^24f^4$	61 **Pm** $6s^24f^5$	62 **Sm** $6s^24f^6$	63 **Eu** $6s^24f^7$	64 **Gd** $6s^24f^75d^1$	65 **Tb** $6s^24f^9$	66 **Dy** $6s^24f^{10}$	67 **Ho** $6s^24f^{11}$	68 **Er** $6s^24f^{12}$	69 **Tm** $6s^24f^{13}$	70 **Yb** $6s^24f^{14}$	71 **Lu** $6s^24f^{14}5d^1$
90 **Th** $7s^26d^2$	91 **Pa** $7s^25f^26d^1$	92 **U** $7s^25f^36d^1$	93 **Np** $7s^25f^46d^1$	94 **Pu** $7s^25f^6$	95 **Am** $7s^25f^7$	96 **Cm** $7s^25f^76d^1$	97 **Bk** $7s^25f^9$	98 **Cf** $7s^25f^{10}$	99 **Es** $7s^25f^{11}$	100 **Fm** $7s^25f^{12}$	101 **Md** $7s^25f^{13}$	102 **No** $7s^25f^{14}$	103 **Lr** $7s^25f^{14}6d^1$

FIGURA 8.2 *Las configuraciones electrónicas de los elementos en el estado fundamental. Por simplificación, sólo se muestra la configuración de los electrones externos.*

Los lantánidos y los actínidos algunas veces se denominan elementos de transición del bloque *f* porque tienen incompleto el subnivel *f*. En la figura 8.3 se muestran los grupos de los elementos aquí estudiados.

Al analizar la configuración electrónica de los elementos de un grupo en particular, se observa con claridad que siguen un patrón. Las configuraciones electrónicas para los grupos 1A y 2A se indican en la tabla 8.1. Todos los miembros del grupo 1A, los metales alcalinos, tienen configuraciones electrónicas externas semejantes; todos tienen un núcleo de gas noble y un electrón externo ns^1. De igual manera, los metales alcalinotérreos que conforman el grupo 2A, tienen un núcleo de gas noble y una configuración electrónica externa ns^2. *Los electrones externos de un átomo, que son los implicados en el enlace químico*, a menudo reciben el nombre de ***electrones de valencia***. La semejanza en la configuración electrónica externa (es decir, que tienen el mismo número y tipo de electrones de valencia) es lo que hace que los elementos del mismo grupo se parezcan entre sí en comportamiento químico. Esta observación es válida para el resto de elementos representativos. Así, por ejemplo, la configuración electrónica externa de todos los halógenos (los elementos del grupo 7A) es ns^2np^5 y sus propiedades son muy semejantes. Sin embargo, es necesario ser cauteloso al predecir las propiedades para los grupos 3A a 7A . Por ejemplo, los elementos del grupo 4A poseen la misma configuración electrónica externa, ns^2np^2, pero hay variaciones en las propiedades químicas entre estos elementos: el carbono es un no metal, silicio y germanio son metaloides y estaño y plomo son metales.

Para los elementos representativos, los electrones de valencia son aquellos que están en el nivel *n* de energía principal más alto.

Como grupo, los gases nobles se comportan de manera muy similar. Con excepción del kriptón y el xenón, el resto de estos elementos son totalmente inertes desde el punto de vista químico. La razón radica en que estos elementos tienen llenos por completo los subniveles externos *ns* y *np*, lo que les confiere una gran estabilidad. A pesar de que la configuración electrónica externa de los metales de transición no es siempre igual dentro

Tabla 8.1 Configuración electrónica de los elementos de los grupos 1A y 2A

Grupo 1A		Grupo 2A	
Li	$[He]2s^1$	Be	$[He]2s^2$
Na	$[Ne]3s^1$	Mg	$[Ne]3s^2$
K	$[Ar]4s^1$	Ca	$[Ar]4s^2$
Rb	$[Kr]5s^1$	Sr	$[Kr]5s^2$
Cs	$[Xe]6s^1$	Ba	$[Xe]6s^2$
Fr	$[Rn]7s^1$	Ra	$[Rn]7s^2$

Elementos representativos

Gases nobles

Metales de transición

Zinc
Cadmio
Mercurio

Lantánidos

Actínidos

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H**																	2 **He**
3 **Li**	4 **Be**											5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
11 **Na**	12 **Mg**											13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
55 **Cs**	56 **Ba**	57 **La**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**	104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118

58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 **Pm**	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**	71 **Lu**
90 **Th**	91 **Pa**	92 **U**	93 **Np**	94 **Pu**	95 **Am**	96 **Cm**	97 **Bk**	98 **Cf**	99 **Es**	100 **Fm**	101 **Md**	102 **No**	103 **Lr**

FIGURA 8.3 *Clasificación de los elementos. Observe que los elementos del grupo 2B con frecuencia se clasifican como metales de transición a pesar de que no exponen las características de los metales de transición.*

de un grupo y no hay un patrón regular en el cambio de configuración electrónica de un metal al siguiente en el mismo periodo, todos los metales de transición comparten muchas características que los colocan aparte de otros elementos. La razón es que todos estos metales tienen incompleto el subnivel *d*. De igual forma, los elementos lantánidos (y los actínidos) se parecen entre sí porque tiene incompleto el subnivel *f*.

Ejemplo 8.1 Un átomo neutro de cierto elemento tiene 15 electrones. Sin consultar la tabla periódica, responda las siguientes preguntas: *a)* ¿Cuál es la configuración electrónica del elemento en estado basal? *b)* ¿Cómo debe clasificarse el elemento? *c)* ¿Los átomos de este elemento son diamagnéticos o paramagnéticos?

Razonamiento y solución *a)* De acuerdo con el principio de construcción y conociendo la capacidad máxima de los subniveles *s* y *p*, se puede escribir la configuración electrónica del elemento en estado fundamental como $1s^22s^22p^63s^23p^3$.

b) Debido a que el subnivel 3*p* no está completamente lleno, es un elemento representativo. Con base en la información proporcionada, es difícil precisar si se trata de un metal, un no metal o un metaloide.

c) De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones de los orbitales 3*p* tienen espines paralelos. Como consecuencia, los átomos de este elemento son paramagnéticos, con tres espines desapareados. (Recuerde que en el capítulo 7 se vio que cualquier átomo que tenga un número impar de electrones debe ser paramagnético.)

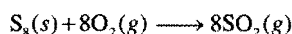
Problema similar: 8.20.

Ejercicio Un átomo neutro de cierto elemento tiene 20 electrones. *a*) Escriba la configuración electrónica del elemento en estado fundamental, *b*) clasifique al elemento y *c*) determine si los átomos del elemento son diamagnéticos o paramagnéticos.

Representación de los elementos libres en las ecuaciones químicas

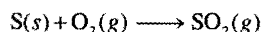
Una vez que se han clasificado los elementos de acuerdo con su configuración electrónica en estado fundamental, es posible estudiar la forma en que los químicos representan los metales, metaloides y no metales que aparecen como elementos libres en las ecuaciones químicas. Debido a que los metales no existen en unidades moleculares discretas, siempre se utilizan sus fórmulas empíricas en las ecuaciones químicas. Las fórmulas empíricas son los símbolos que representan a los elementos. Por ejemplo, la fórmula empírica del hierro es Fe, la misma que el símbolo del elemento.

Para los no metales no hay una regla sencilla. Por ejemplo, el carbono existe como una red tridimensional de átomos, por lo que se utiliza su fórmula empírica (*C*) para representar el carbono elemental en las ecuaciones químicas. El hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y los halógenos existen como moléculas diatómicas, por lo que se utiliza su fórmula molecular (H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2) en las ecuaciones. La forma estable del fósforo es la molecular (P_4), por lo que se utiliza P_4. Con frecuencia, los químicos utilizan la fórmula empírica del azufre (S) en las ecuaciones químicas, en lugar de S_8 que es la forma estable. Así, en lugar de escribir la ecuación para la combustión del azufre como



$$S_8(s) + 8O_2(g) \longrightarrow 8SO_2(g)$$

por lo general se escribe



$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Observe que las dos ecuaciones para la combustión del azufre tienen estequiometría idéntica. Esto no resulta sorprendente ya que ambas ecuaciones describen el mismo sistema químico. En los dos casos, un número de átomos de azufre reacciona con el doble de átomos de oxígeno.

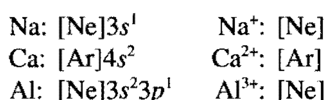
Todos los gases nobles son especies monoatómicas, por lo que se utilizan sus símbolos: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn. Los metaloides, lo mismo que los metales, tienen redes complejas tridimensionales y se representan, también, con sus fórmulas empíricas, es decir, con sus símbolos: B, Si, Ge y así sucesivamente.

Configuración electrónica de cationes y aniones

Dado que muchos compuestos iónicos están formados por aniones y cationes monoatómicos, resulta útil saber cómo se escriben las configuraciones electrónicas de estas especies iónicas. Al igual que para las especies neutras, se utiliza el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund para escribir la configuración electrónica de cationes y aniones en estado fundamental. Para su análisis, los iones se agruparán en dos categorías.

Iones derivados de los elementos representativos

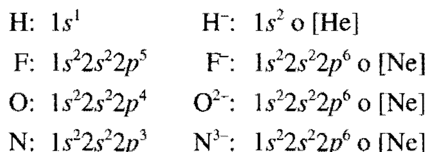
Los iones formados a partir de los átomos neutros de casi todos los elementos representativos tienen la configuración electrónica externa de un gas noble, ns^2np^6. En la formación de un catión a partir de un átomo neutro de un elemento representativo, se pierden uno o más electrones del nivel *n* más alto ocupado. A continuación se encuentran las configuraciones electrónicas de algunos átomos neutros y de sus cationes correspondientes:



Na: $[Ne]3s^1$ Na^+: [Ne]
Ca: $[Ar]4s^2$ Ca^{2+}: [Ar]
Al: $[Ne]3s^23p^1$ Al^{3+}: [Ne]

Observe que cada ion tiene la configuración estable de un gas noble.

En la formación de un anión, se agregan uno o más electrones al nivel n más alto, que está parcialmente lleno. Considere los ejemplos siguientes:



H: $1s^1$ H$^-$: $1s^2$ o [He]
F: $1s^22s^22p^5$ F$^-$: $1s^22s^22p^6$ o [Ne]
O: $1s^22s^22p^4$ O^{2-}: $1s^22s^22p^6$ o [Ne]
N: $1s^22s^22p^3$ N^{3-}: $1s^22s^22p^6$ o [Ne]

Todos estos aniones también tienen la configuración estable de un gas noble. Observe que F^-, Na^+ y Ne (lo mismo que Al^{3+}, O^{2-} y N^{3-}) cuentan con la misma configuración electrónica. Se dice que son ***isoelectrónicos*** porque *tienen igual número de electrones y, por tanto, la misma configuración electrónica en estado fundamental.* Así, H^- y He también son isoelectrónicos.

Cationes derivados de los metales de transición

En la sección 7.10 se estudió que en los metales de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu), el orbital $4s$ siempre se llena antes que los orbitales $3d$. Considere el manganeso, cuya configuración electrónica es $[Ar]4s^23d^5$. Cuando se forma el ion Mn^{2+}, se esperaría que los dos electrones salieran de los orbitales $3d$ para formar $[Ar]4s^23d^3$. De hecho, ¡la configuración electrónica del Mn^{2+} es $[Ar]3d^5$! La razón es que las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo en un átomo neutro pueden ser muy diferentes de las que se presentan en su ion. Así, mientras que el orbital $4s$ siempre se llena antes que los orbitales $3d$ en el Mn, los electrones se pierden primero del orbital $4s$ para formar Mn^{2+} debido a que los orbitales $3d$ son más estables que el orbital $4s$ en los iones de los metales de transición. Por tanto, cuando se forma un catión de un átomo de un metal de transición, los electrones que siempre se pierden primero son los del orbital ns y después de los orbitales $(n-1)d$.

Debe recordarse que el orden de entrada de los electrones no determina o predice el orden en que se remueven los electrones en los metales de transición.

Recuerde siempre que en la mayoría de los metales de transición se forma más de un catión y que frecuentemente dichos cationes no son isoelectrónicos al gas noble que los precede.

8.3 Variaciones periódicas de las propiedades físicas

Como se ha visto, la configuración electrónica de los elementos señala una variación periódica al aumentar el número atómico. Como consecuencia, los elementos también presentan variaciones periódicas en sus propiedades físicas y en su comportamiento químico. En esta sección y en las dos siguientes, se examinarán algunas propiedades físicas que influyen en el comportamiento químico de los elementos que están en el mismo grupo o periodo. Primero, se analizará el concepto de carga nuclear efectiva, que está directamente relacionada con el tamaño atómico y con la tendencia de formar iones.

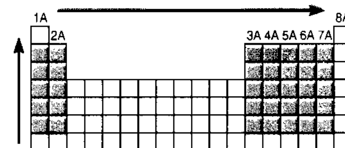
Carga nuclear efectiva

En el capítulo 7 se estudió el efecto protector que ejercen los electrones cercanos al núcleo sobre los electrones de los niveles externos en los átomos polielectrónicos. La presencia de electrones protectores reduce la atracción electrostática entre los protones del núcleo, que tienen carga positiva, y los electrones externos. Además, las fuerzas de repulsión entre los electrones, en un átomo polielectrónico, compensan la fuerza de atracción que ejerce el núcleo. El concepto de carga nuclear efectiva permite entender los efectos de protección en las propiedades periódicas.

Considere, por ejemplo, el átomo de helio cuya configuración electrónica en estado fundamental es $1s^2$. Los dos protones del helio le confieren al núcleo una carga de +2, pero la fuerza total de atracción de esta carga sobre los dos electrones $1s$ es parcialmente balanceada por la repulsión entre los electrones. Como consecuencia, se dice que cada electrón $1s$ está protegido del núcleo por el otro electrón. La carga nuclear efectiva (Z_{efec}), que es la que se ejerce sobre un electrón, se da por

$$Z_{efec} = Z - \sigma$$

donde Z es la carga nuclear real (es decir, el número atómico del elemento) y σ (sigma) se llama *constante de protección* (también denominada *constante pantalla*). La constante pantalla es mayor que cero pero menor que Z.



Para los elementos representativos, la carga nuclear efectiva aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y de abajo arriba en un grupo.

Una forma de ilustrar la protección de los electrones es considerar la energía que se requiere para quitar los dos electrones del átomo de helio. Las mediciones muestran que se requiere de una energía de 2 373 kJ para quitar el primer electrón de 1 mol de átomos de He, y una energía de 5 251 kJ para quitar el electrón que queda en 1 mol de iones de He^+. La razón de que se necesite mucha más energía para quitar el segundo electrón es que cuando sólo está presente un electrón no existe un efecto pantalla contra la carga nuclear de +2.

Para átomos con tres o más electrones, los electrones de un determinado nivel están protegidos por los electrones de los niveles internos (es decir, los más cercanos al núcleo) pero no por los electrones de los niveles externos. Así, en un átomo neutro de litio, cuya configuración electrónica es $1s^22s^1$, el electrón $2s$ está protegido por los dos electrones $1s$, pero el electrón $2s$ no tiene ningún efecto protector sobre los electrones $1s$. Además, los niveles internos llenos protegen mejor a los electrones externos que los electrones del mismo subnivel se protegen entre sí.

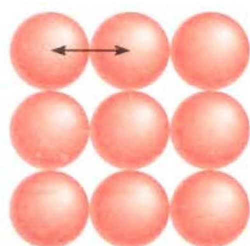
Radio atómico

Numerosas propiedades físicas, incluidas la densidad, los puntos de fusión y ebullición, están relacionados con el tamaño de los átomos, aunque es algo difícil definir su dimensión. Como se vio en el capítulo 7, la densidad electrónica de un átomo se extiende más allá del núcleo, pero por lo general se piensa en el tamaño atómico como el volumen que contiene alrededor de 90% de la densidad electrónica total alrededor del núcleo. Cuando se tiene que ser más específico, se define el tamaño de un átomo en términos de su ***radio atómico***, que es *la mitad de la distancia entre dos núcleos de dos átomos metálicos adyacentes.*

Para los átomos que están unidos entre sí formando una red tridimensional, el radio atómico es simplemente la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos vecinos [figura 8.4*a*)]. Para elementos que existen como moléculas diatómicas sencillas, el radio atómico es la mitad de la distancia entre los núcleos de los dos átomos de una molécula específica [figura 8.4*b*)].


Radios atómico y iónico

En la figura 8.5 se observan los radios atómicos de muchos elementos, de acuerdo con su posición en la tabla periódica, y en la figura 8.6 se muestra un gráfico de los radios atómicos de los mismos elementos contra su número atómico. Las tendencias periódicas resultan evidentes; al estudiarlas, se debe recordar que los radios atómicos se determinan, en gran medida, por la fuerza de atracción entre los electrones del nivel externo y el núcleo. A mayor carga nuclear efectiva, los electrones son atraídos con más fuerza por el núcleo mientras que el radio atómico es menor. Considere, por ejemplo, los elementos del segundo periodo desde el Li hasta el F. Al desplazarse de izquierda a derecha se encuentra que el número de electrones del nivel interno ($1s^2$) permanece constante, en tanto que la carga nuclear aumenta. Los electrones que se agregan para balancear el aumento de la carga nuclear no ejercen un efecto pantalla entre sí. Como consecuencia, la carga nuclear efectiva aumenta de manera constante mientras el número cuántico principal permanece constante ($n = 2$). Por ejemplo, el electrón externo $2s$ del


a)

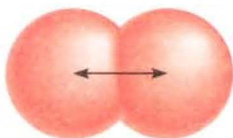

b)

FIGURA 8.4 *a) En los metales, como el berilio, el radio atómico se define como la mitad de la distancia entre los centros de dos átomos adyacentes. b) Para los elementos que existen como moléculas diatómicas, como el yodo, el radio atómico se define como la mitad de la distancia entre los centros de los átomos que forman la molécula.*

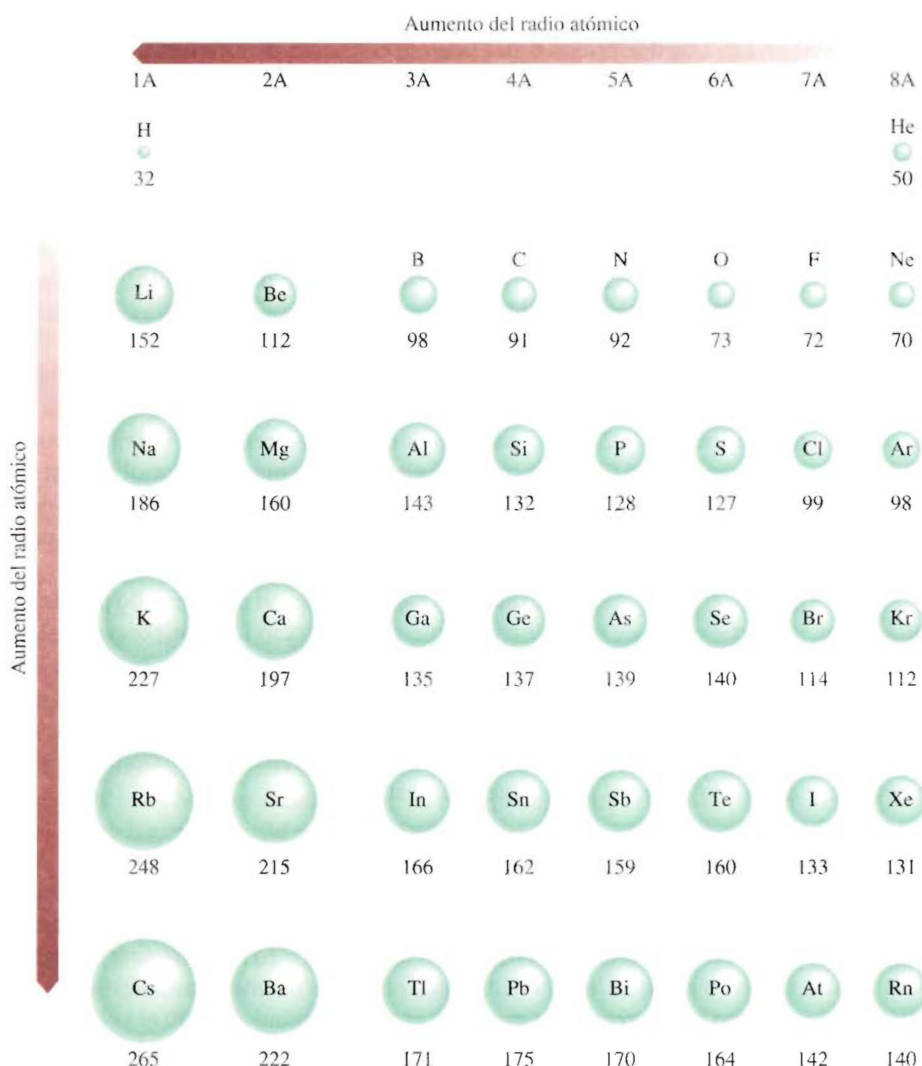


FIGURA 8.5 *Radios atómicos (en picómetros) de los elementos representativos, de acuerdo con su posición en la tabla periódica. Observe que no hay un acuerdo general en cuanto al tamaño de los radios atómicos. Aquí se ilustran sólo las tendencias en cuanto a los radios atómicos y no sus valores exactos.*

litio está protegido del núcleo (que tiene tres protones) por los dos electrones 1*s*. Como una aproximación, cabe suponer que el efecto pantalla de los dos electrones 1*s* cancela las dos cargas positivas del núcleo. Así, el electrón 2*s* sólo siente la atracción debida a un protón del núcleo; la carga nuclear efectiva es +1. En el berilio ($1s^22s^2$), cada uno de los electrones 2*s* está protegido por los dos electrones internos 1*s*, que cancelan dos de las cuatro cargas positivas del núcleo. Debido a que los electrones 2*s* no se protegen entre sí de manera importante, el resultado total es que la carga nuclear efectiva para cada electrón 2*s* es mayor que +1. Así, a medida que la carga nuclear efectiva aumenta, el radio atómico disminuye en forma constante desde el litio hasta el flúor.

Dentro de un grupo de elementos se encuentra que el radio atómico aumenta cuando el número atómico se incrementa. Para los metales alcalinos del grupo 1A, el electrón externo se localiza en el orbital *ns*. Como el tamaño de los orbitales crece a medida que aumenta el número cuántico principal *n*, el tamaño del átomo metálico se eleva desde el Li hasta el Cs. Se aplica el mismo razonamiento para los elementos de otros grupos.

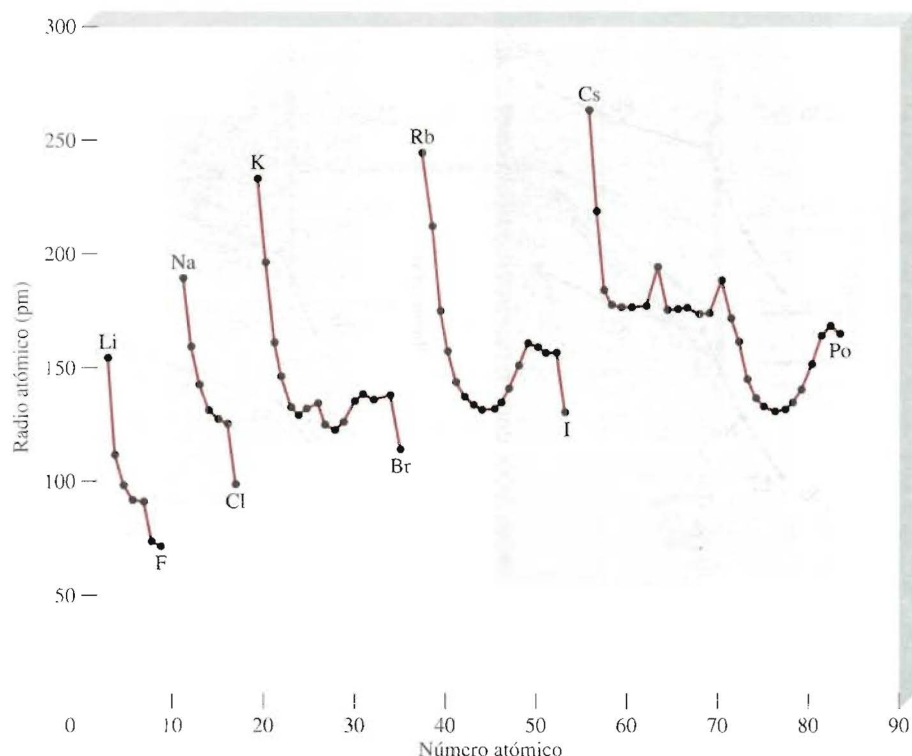


FIGURA 8.6 *Gráfico del radio atómico (en picómetros) de los elementos contra sus números atómicos.*

Ejemplo 8.2 Consulte una tabla periódica y organice los siguientes átomos en orden creciente de su radio: P, Si, N.

Razonamiento y solución Observe que N y P están en el mismo grupo (grupo 5A) y que el N se ubica antes que el P. Por tanto, el radio del N es menor que el del P (el radio atómico aumenta conforme se avanza hacia abajo en un grupo). Tanto el Si como el P están en el tercer periodo y el primero está a la izquierda del P. Como consecuencia, el radio del P es menor que el del Si (el radio atómico disminuye cuando se avanza de izquierda a derecha a lo largo de un periodo). Así, el orden creciente de radio es N < P < Si.

Problemas similares: 8.37, 8.38.

Ejercicio Acomode los siguientes átomos en orden decreciente según su radio: C, Li, Be.

Radio iónico

El ***radio iónico*** es *el de un catión o un anión*. Es posible medirlo por difracción de rayos X (véase capítulo 11). El radio iónico afecta las propiedades físicas y químicas de un compuesto iónico. Por ejemplo, la estructura tridimensional de un compuesto iónico depende del tamaño relativo de sus cationes y aniones.

Cuando un átomo neutro se convierte en un ion, se espera un cambio en el tamaño. Si el átomo forma un anión, su tamaño (o radio) aumenta, debido a que la carga nuclear permanece constante pero la repulsión que resulta por la adición de un electrón (electro-

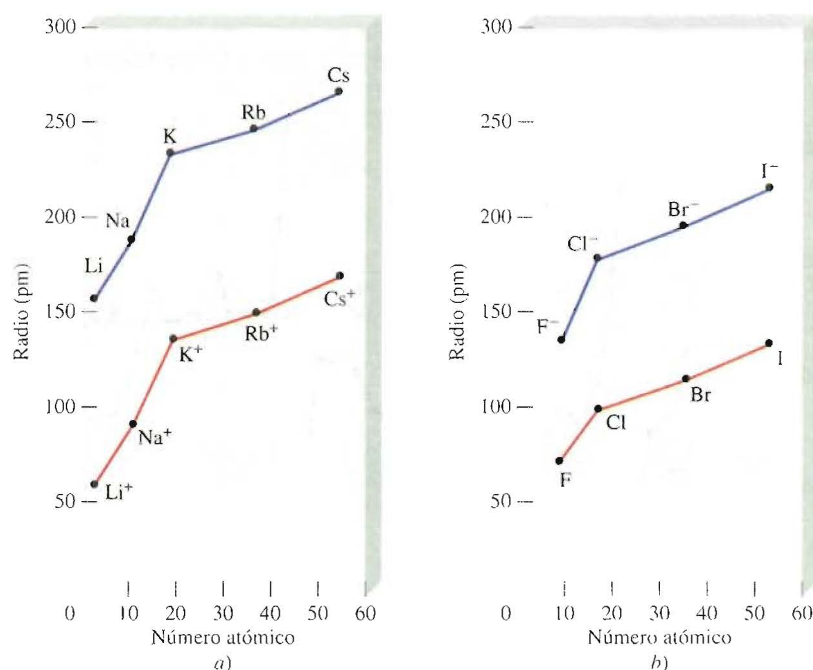


FIGURA 8.7 *Comparación del radio atómico con el radio iónico. a) Metales alcalinos y cationes de los metales alcalinos. b) Halógenos e iones halogenuro.*

nes) adicional(es) aumenta el dominio de la nube electrónica. Por otra parte, al quitar uno o más electrones de un átomo se reduce la repulsión electrón-electrón pero la carga nuclear permanece constante, así que la nube electrónica se contrae y el catión es más pequeño que el átomo. En la figura 8.7 se indican los cambios de tamaño que resultan cuando los metales alcalinos se convierten en cationes, y los halógenos en aniones; la figura 8.8 muestra los cambios de tamaño que ocurren cuando un átomo de litio reacciona con uno de flúor para formar una unidad de LiF.

En la figura 8.9 se aprecian los radios de los iones derivados de los elementos más comunes, ordenados de acuerdo con la posición de los elementos en la tabla periódica. Se nota que existen tendencias paralelas entre los radios iónico y atómico. Por ejemplo, tanto el radio atómico como el iónico aumentan a medida que se avanza de arriba hacia abajo en un grupo. Para los iones derivados de elementos de diferentes grupos, la comparación sólo tiene significado si los iones son isoelectrónicos. Al examinar iones isoelectrónicos, se encuentra que los cationes son más pequeños que los aniones. Por ejemplo, Na^+ es menor que F^-. Ambos iones tienen el mismo número de electrones, pero el Na ($Z = 11$) tiene más protones que el F ($Z = 9$). La mayor carga nuclear efectiva del Na^+ da como resultado un radio menor.

Si se analizan los cationes isoelectrónicos, se observa que los radios de los *iones tripositivos* (iones que tienen tres cargas positivas), son más pequeños que los radios de los *iones dipositivos* (iones que tienen dos cargas positivas) los cuales, a su vez, son más

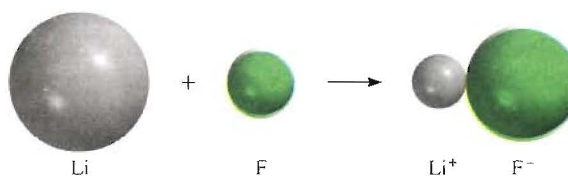


FIGURA 8.8 *Cambios en el tamaño del Li y del F cuando reaccionan para formar LiF.*

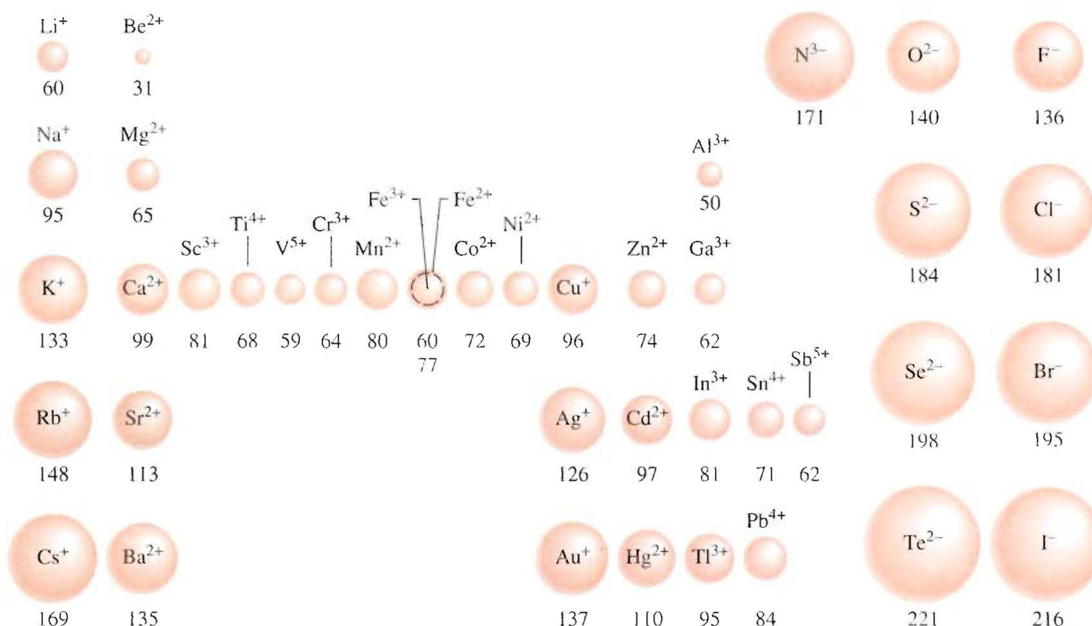


FIGURA 8.9 *El radio iónico (en picómetros) de algunos elementos comunes, acomodados según su posición en la tabla periódica.*

pequeños que los *iones monopositivos* (iones que tienen una carga positiva). Esta tendencia se aprecia en forma adecuada con el tamaño de tres iones isoelectrónicos del tercer periodo: Al^{3+}, Mg^{2+} y Na^{+} (véase figura 8.9). El ion Al^{3+} tiene el mismo número de electrones que el Mg^{2+}, pero tiene un protón más. Así, la nube electrónica del Al^{3+} es atraída hacia el núcleo con más fuerza que en el caso del Mg^{2+}. El radio menor del Mg^{2+}, comparado con el radio del Na^{+}, se explica de manera semejante. Al examinar los aniones isoelectrónicos se encuentra que el radio aumenta a medida que se avanza desde los iones mononegativos (con carga 1–) hacia los iones dinegativos (con carga 2–) y así sucesivamente. De esta manera, el ion óxido es mayor que el ion fluoruro porque el oxígeno tiene un protón menos que el flúor; la nube electrónica se extiende más en el O^{2-}.

Ejemplo 8.3 Indique, para cada uno de los siguientes pares, cuál de las dos especies es mayor: *a)* N^{3-} o F^{-}; *b)* Mg^{2+} o Ca^{2+}; *c)* Fe^{2+} o Fe^{3+}.

Razonamiento y solución Para comparar los radios iónicos es de gran utilidad clasificar los iones en tres categorías: 1) iones isoelectrónicos, 2) iones que tienen la misma carga y se forman a partir de átomos del mismo grupo periódico, y 3) iones que tienen diferente carga pero se forman a partir del mismo elemento. En el caso 1), los iones que tienen mayor carga negativa siempre son más grandes; en el caso 2), los iones de los átomos que tienen mayor número atómico siempre son más grandes; en el caso 3), los iones con mayor carga positiva siempre son más pequeños.

a) N^{3-} y F^{-} son aniones isoelectrónicos. Debido a que N^{3-} tiene sólo siete protones y F^{-} tiene nueve, el N^{3-} es mayor.

b) Tanto el Mg como el Ca pertenecen al grupo 2A (metales alcalinotérreos). El ion Ca^{2+} es mayor que el Mg^{2+} porque los electrones de valencia del Ca se encuentran en un nivel mayor ($n = 4$) que los del Mg ($n = 3$).

FIGURA 8.10 *Los elementos del tercer periodo. La fotografía del argón, que es un gas incoloro e inodoro, denota el color emitido por el gas en un tubo de descarga.*



Sodio (Na)



Magnesio (Mg)



Aluminio (Al)



Silicio (Si)



Fósforo (P)



Azufre (S)



Cloro (Cl_2)



Argón (Ar)

c) Ambos iones tienen la misma carga nuclear, pero el Fe^{2+} posee un electrón extra y por tanto la repulsión electrón-electrón es más grande. El radio del Fe^{2+} es mayor.

Problemas similares: 8.43, 8.45.

Ejercicio Seleccione el ion más pequeño en cada uno de los siguientes pares: *a)* K^+, Li^+; *b)* Au^+, Au^{3+}; *c)* P^{3-}, N^{3-}.

Variación de las propiedades periódicas a lo largo de un periodo y en un grupo

Al desplazarse de izquierda a derecha a lo largo de un periodo hay una transición de metales a metaloides y a no metales. Considere los elementos del tercer periodo, desde sodio hasta argón (figura 8.10). El sodio, el primer elemento del tercer periodo, es un

metal muy reactivo, mientras que el cloro, el penúltimo elemento del mismo periodo, es un no metal muy reactivo. Entre ellos, los elementos señalan una transición gradual desde las propiedades metálicas hasta las no metálicas. El sodio, el magnesio y el aluminio tienen redes atómicas tridimensionales extensas y se mantienen unidos mediante fuerzas características del estado metálico. El silicio es un metaloide, con una estructura tridimensional gigante en la cual los átomos de Si están unidos fuertemente. A partir del fósforo, los elementos existen como unidades moleculares sencillas y discretas (P_4, S_8, Cl_2 y Ar), que tienen bajos puntos de fusión y ebullición.

Dentro de un grupo periódico, las propiedades físicas varían de tal manera que resulta más fácil de predecir, en especial si los elementos se encuentran en el mismo estado físico. Por ejemplo, los puntos de fusión del argón y el xenón son −189.2 y −111.9°C, respectivamente. Es posible calcular el punto de fusión del elemento intermedio, el kriptón, mediante el promedio de estos dos valores como sigue:

$$\text{punto de fusión del Kr} = \frac{[(-189.2°\text{C}) + (-111.9°\text{C})]}{2} = -150.6°\text{C}$$

Este valor es muy cercano al punto de fusión real, que es −156.6°C.

En la sección La química en acción de la página 304 se observa una aplicación interesante de las propiedades periódicas de los grupos.

8.4 Energía de ionización

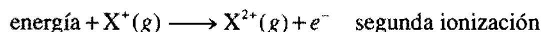
No sólo hay relación entre la configuración electrónica y las propiedades físicas, sino también existe una relación estrecha entre la configuración electrónica (una propiedad microscópica) y el comportamiento químico (una propiedad macroscópica). Como se ha visto a lo largo de este libro, las propiedades químicas de cualquier átomo se determinan por la configuración de los electrones de valencia de sus átomos. La estabilidad de estos electrones externos se refleja de manera directa en la energía de ionización de los átomos. La ***energía de ionización*** es *la energía mínima (en kJ/mol) necesaria para quitar un electrón de un átomo en estado gaseoso, en su estado fundamental.* En otras palabras, la energía de ionización es la cantidad de energía en kilojoules necesaria para quitar un mol de electrones a 1 mol de átomos en estado gaseoso. En dicha definición se especifica el estado gaseoso de los átomos porque en un átomo en estado gaseoso no hay influencia de los átomos vecinos y no existen fuerzas intermoleculares (es decir, fuerzas entre las moléculas) que deban tomarse en cuenta al realizar la medición de la energía de ionización.

La magnitud de la energía de ionización es una medida de qué tan "fuertemente" se encuentra unido el electrón al átomo. Cuanto mayor es la energía de ionización es más difícil quitar el electrón. Para los átomos polielectrónicos, la cantidad de energía requerida para quitar el primer electrón del átomo en su estado fundamental,

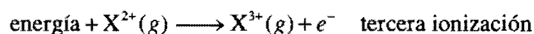


$$\text{energía} + \text{X}(g) \longrightarrow \text{X}^{+}(g) + e^{-} \qquad (8.1)$$

se denomina *primera energía de ionización* (I_1). En la ecuación (8.1), X representa un átomo de cualquier elemento, e es un electrón y g expresa el estado gaseoso. La segunda energía de ionización (I_2) y la tercera energía de ionización (I_3) se muestran en las siguientes ecuaciones:



$$\text{energía} + \text{X}^{+}(g) \longrightarrow \text{X}^{2+}(g) + e^{-} \quad \text{segunda ionización}$$



$$\text{energía} + \text{X}^{2+}(g) \longrightarrow \text{X}^{3+}(g) + e^{-} \quad \text{tercera ionización}$$

El patrón continúa para quitar los electrones subsecuentes.

¿El tercer elemento líquido?

De los 115 elementos conocidos, 11 son gases en condiciones atmosféricas. Seis pertenecen a los elementos del grupo 8A (los gases nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) y los otros cinco son hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), flúor (F_2) y cloro (Cl_2). Curiosamente, sólo dos elementos son líquidos a 25°C: mercurio (Hg) y bromo (Br_2).

Se ignoran las propiedades de todos los elementos conocidos porque algunos de ellos nunca se han preparado en cantidades suficientemente grandes para investigación. En tales casos se debe confiar en las tendencias periódicas para predecir sus propiedades. ¿Qué oportunidad existe, entonces, de descubrir un tercer elemento líquido?

Considere el francio (Fr), último miembro del grupo 1A, para confirmar si podría ser un líquido a 25°C. Todos los isótopos del francio son radiactivos. El isótopo más estable es el francio-223, el cual posee una vida media de 21 minutos. (*Vida media* es el tiempo que tarda en desintegrarse la mitad de los núcleos de cualquier sustancia radiactiva.) Esta vida media tan corta significa que sólo podrían existir en la Tierra pequeñas huellas de francio. A pesar de que es factible preparar francio en el laboratorio, no se ha preparado o aislado una cantidad que pueda pesarse. Por esta razón se conoce muy poco las propiedades físicas y químicas del francio. Sin embargo, es posible utilizar las tendencias periódicas para predecir algunas de sus propiedades.

Tome como ejemplo el punto de fusión del francio. El gráfico indica cómo varían los puntos de fusión de los metales alcalinos con el número atómico. Del litio al sodio el punto de fusión disminuye 81.4°C; del sodio al potasio, 34.6°C; del potasio al rubidio, 24°C; del rubidio al cesio 11°C. Con base en esta tendencia, se predice que la disminución del cesio al francio será de unos 5°C. Si es así, el punto de fusión del francio sería 23°C, lo que convertiría a éste en un líquido en condiciones atmosféricas.

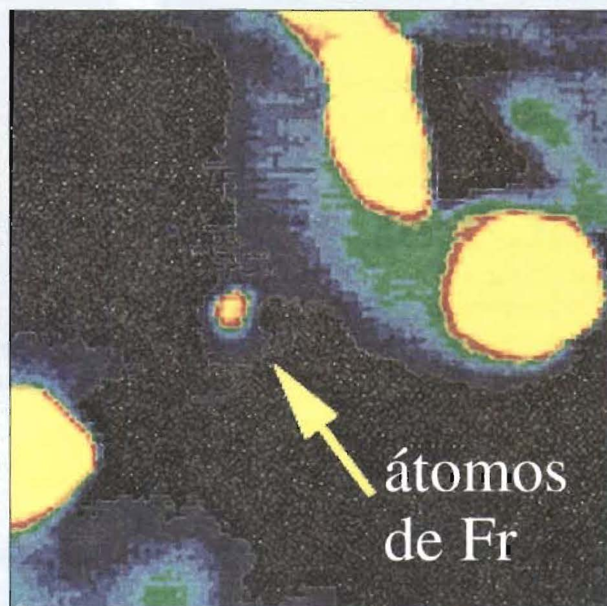
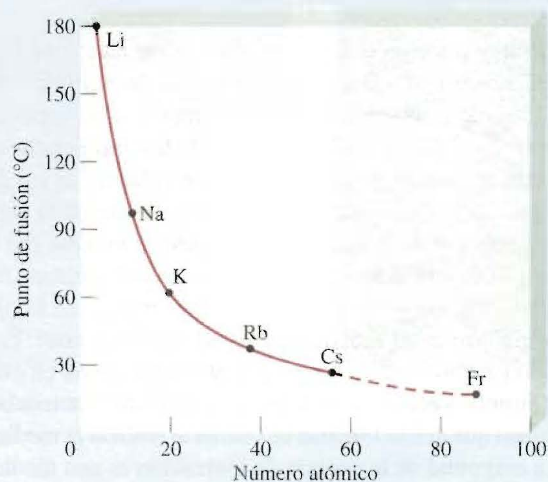


Imagen coloreada artificialmente de átomos de francio-210, creados al bombardear oro con oxígeno y capturados por medio de un rayo láser. El punto central tiene 1 mm de diámetro y consta aproximadamente de 10 000 átomos. La luz amarilla es la fluorescencia de los átomos de Fr inducida por el láser. El resto de las áreas brillantes proviene de la luz del láser dispersada por la superficie del vidrio.



Gráfica de los puntos de fusión de los metales alcalinos contra sus números atómicos. Por extrapolación, se puede predecir que el punto de fusión del francio sería de 23°C.

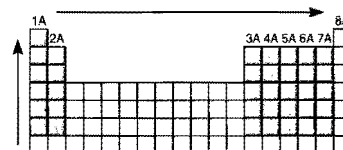
Tabla 8.2 Las energías de ionización (kJ/mol) de los 20 primeros elementos

Z	Elemento	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta	Quinta	Sexta
1	H	1 312					
2	He	2 373	5 251				
3	Li	520	7 300	11 815			
4	Be	899	1 757	14 850	21 005		
5	B	801	2 430	3 660	25 000	32 820	
6	C	1 086	2 350	4 620	6 220	38 000	47 261
7	N	1 400	2 860	4 580	7 500	9 400	53 000
8	O	1 314	3 390	5 300	7 470	11 000	13 000
9	F	1 680	3 370	6 050	8 400	11 000	15 200
10	Ne	2 080	3 950	6 120	9 370	12 200	15 000
11	Na	495.9	4 560	6 900	9 540	13 400	16 600
12	Mg	738.1	1 450	7 730	10 500	13 600	18 000
13	Al	577.9	1 820	2 750	11 600	14 800	18 400
14	Si	786.3	1 580	3 230	4 360	16 000	20 000
15	P	1 012	1 904	2 910	4 960	6 240	21 000
16	S	999.5	2 250	3 360	4 660	6 990	8 500
17	Cl	1 251	2 297	3 820	5 160	6 540	9 300
18	Ar	1 521	2 666	3 900	5 770	7 240	8 800
19	K	418.7	3 052	4 410	5 900	8 000	9 600
20	Ca	589.5	1 145	4 900	6 500	8 100	11 000

Cuando se quita un electrón de un átomo neutro, disminuye la repulsión entre los electrones restantes. Debido a que la carga nuclear permanece constante, se necesita más energía para quitar otro electrón del ion cargado positivamente. Así, las energías de ionización siempre aumentan en el siguiente orden:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \cdots$$

En la tabla 8.2 se enumeran las energías de ionización de los primeros 20 elementos. La ionización siempre es un proceso endotérmico. Por convenio, la energía absorbida por los átomos (o iones) durante el proceso de ionización tiene un valor positivo. Así, todas las energías de ionización son cantidades positivas. En la figura 8.11 se ilustra la variación de la primera energía de ionización con el número atómico. El gráfico muestra claramente la periodicidad en la estabilidad del electrón atraído con menos fuerza. Observe que, salvo por algunas irregularidades, la primera energía de ionización de los elementos de un periodo aumenta a medida que se incrementa el número atómico. Esta tendencia se debe al aumento de la carga nuclear efectiva de izquierda a derecha (como en el caso de la variación de los radios atómicos). Una mayor carga nuclear efectiva significa que el electrón externo es atraído con más fuerza y por tanto la primera energía de ionización es mayor. Una característica importante de la figura 8.11 son los picos máximos, que corresponden a los gases nobles. La elevada energía de ionización de los gases nobles, originada por su configuración electrónica estable en el estado fundamental, explica el hecho de que la mayoría de ellos son químicamente inertes. De hecho, el helio ($1s^2$) tiene la primera energía de ionización más elevada entre todos los elementos.



La primera energía de ionización aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y de arriba abajo en un grupo para los elementos representativos.

En la parte baja del gráfico de la figura 8.11 se hallan los elementos del grupo 1A (los metales alcalinos), que tienen las menores energías de ionización. Cada uno de estos metales posee un electrón de valencia (la configuración electrónica externa es ns^1), pro-

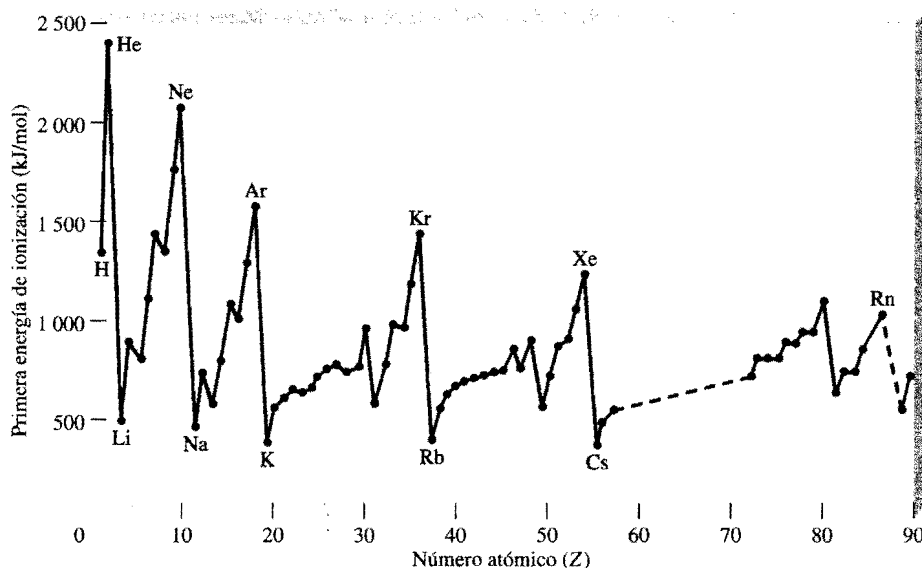


FIGURA 8.11 *Variación de la primera energía de ionización con el número atómico. Observe que los gases nobles tienen valores altos de energía de ionización, en tanto los metales alcalinos y metales alcalinotérreos tienen bajos valores de energía de ionización.*

tegido de manera eficaz por los niveles internos que están completamente llenos. Como consecuencia, resulta energéticamente fácil quitar un electrón de un átomo de un metal alcalino para formar un ion positivo (Li^+, Na^+, K^+, ...). En forma significativa, la configuración electrónica de cada uno de estos cationes es isoelectrónica del gas noble que los precede en la tabla periódica.

Los elementos del grupo 2A (los metales alcalinotérreos) tienen valores más altos para la primera energía de ionización que los metales alcalinos. Los metales alcalinotérreos cuentan con dos electrones de valencia (la configuración electrónica externa es ns^2). Debido a que los dos electrones s no se protegen bien entre sí, la carga nuclear efectiva para un átomo de un metal alcalinotérreo es mayor que la del metal alcalino que le precede. La mayoría de los compuestos de los metales alcalinotérreos contienen iones dipositivos (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). El ion Be^{2+} es isoelectrónico del Li^+ y del He, el Mg^{2+} es isoelectrónico del Na^+ y del Ne y así sucesivamente.

Como se señala en la figura 8.11, los metales tienen energías de ionización relativamente bajas si se comparan con los no metales. Las energías de ionización de los metaloides por lo general se encuentran entre las de los metales y las de los no metales. La diferencia en las energías de ionización explica por qué los metales siempre forman cationes y los no metales forman aniones en los compuestos iónicos. (El único catión no metálico importante es el ion amonio, NH_4^+.) En un grupo determinado, la energía de ionización disminuye a medida que aumenta el número atómico (es decir, hacia abajo del grupo). Los elementos de un mismo grupo tienen configuraciones electrónicas externas semejantes. Sin embargo, a medida que aumenta el número cuántico principal n, de igual manera aumenta la distancia promedio de los electrones de valencia con respecto al núcleo. Una mayor separación entre el electrón y el núcleo significa que hay menor atracción, por lo que resulta más fácil quitar un electrón al ir de un elemento a otro hacia abajo del grupo. De la misma manera, el carácter metálico de los elementos de un grupo aumenta de arriba abajo. Esta tendencia es particularmente notoria para los elementos de los grupos 3A al 7A. Por ejemplo, en el grupo 4A, el carbono es un no metal, el silicio y el germanio son metaloides y el estaño y el plomo son metales.

Aun cuando la tendencia general en la tabla periódica es que la primera energía de ionización aumente de izquierda a derecha, existen algunas irregularidades. La primera excepción se encuentra entre los elementos del grupo 2A y 3A del mismo periodo (por ejemplo, al ir del Be al B, y del Mg al Al). La primera energía de ionización de los

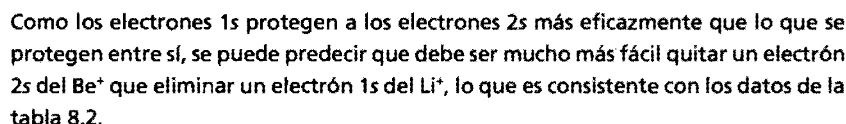
elementos del grupo 3A es menor que la de los elementos del grupo 2A porque tienen sólo un electrón en el subnivel externo *p* (ns^2np^1), el cual está bien protegido por los electrones internos y por los electrones ns^2. Como consecuencia, se necesita menor energía para quitar sólo un electrón *p* que para quitar un electrón *s* apareado del mismo nivel energético principal. La segunda irregularidad se localiza entre los grupos 5A y 6A (por ejemplo, del N al O y del P al S). En los elementos del grupo 5A (ns^2np^3), los electrones *p* se encuentran en tres orbitales diferentes, de acuerdo con la regla de Hund. En el grupo 6A (ns^2np^4), el electrón adicional debe estar apareado con uno de los tres electrones *p*. La proximidad entre dos electrones en el mismo orbital provoca una gran repulsión electrostática, lo que facilita la ionización de un átomo de un elemento del grupo 6A, incluso cuando la carga nuclear aumenta en una unidad. Por tanto, las energías de ionización para los elementos del grupo 6A son menores que las de los elementos del grupo 5A en el mismo periodo.

En el siguiente ejemplo se comparan las energías de ionización de algunos elementos.

Ejemplo 8.4 *a*) ¿Cuál átomo debe tener la primera energía de ionización menor: el oxígeno o el azufre? *b*) ¿Cuál átomo debe tener una segunda energía de ionización mayor: el litio o el berilio?

Razonamiento y solución *a*) El oxígeno y el azufre son miembros del grupo 6A. Tienen la misma configuración electrónica de valencia (ns^2np^4), pero el electrón 3*p* del azufre está más alejado del núcleo y experimenta menor atracción nuclear que el electrón 2*p* del oxígeno. Así, siguiendo la regla general de que la energía de ionización de los elementos disminuye conforme se avanza hacia abajo en un grupo, puede predecirse que el azufre tendrá una primera energía de ionización menor. En la tabla 8.2 se confirma este razonamiento.

b) Las configuraciones electrónicas del Li y del Be son $1s^22s^1$ y $1s^22s^2$, respectivamente. Para el proceso de segunda energía de ionización se escribe



$$Li^+(g) \longrightarrow Li^{2+}(g) + e^-$$
$$1s^2 \qquad 1s^1$$
$$Be^+(g) \longrightarrow Be^{2+}(g) + e^-$$
$$1s^22s^1 \qquad 1s^2$$

Como los electrones 1*s* protegen a los electrones 2*s* más eficazmente que lo que se protegen entre sí, se puede predecir que debe ser mucho más fácil quitar un electrón 2*s* del Be^+ que eliminar un electrón 1*s* del Li^+, lo que es consistente con los datos de la tabla 8.2.

Problema similar: 8.53.

Ejercicio *a*) ¿Cuál de los siguientes átomos tendrá mayor primera energía de ionización: N o P? *b*) ¿Cuál de los siguientes átomos tendrá menor segunda energía de ionización: Na o Mg?

8.5 Afinidad electrónica

Otra propiedad de los átomos que influye en su comportamiento químico es su capacidad para aceptar uno o más electrones. Dicha propiedad se denomina ***afinidad electrónica***, la cual es *el cambio de energía que ocurre cuando un átomo, en estado gaseoso, acepta un electrón para formar un anión.*



$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) \qquad (8.2)$$

Tabla 8.3 Afinidades electrónicas (kJ/mol) de algunos elementos representativos y de los gases nobles*

1A	2A	3A	4A	5A	6 A	7A	8A
H							He
73							< 0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤ 0	27	122	0	141	328	< 0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤ 0	44	134	72	200	349	< 0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2.4	29	118	77	195	325	< 0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4.7	29	121	101	190	295	< 0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	< 0

* *Las afinidades electrónicas de los gases nobles, del Be y del Mg no se han determinado experimentalmente, pero se cree que están cercanas a cero o son negativas.*

Considere el proceso en el cual un átomo gaseoso de flúor acepta un electrón:



$$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g) \qquad \Delta H = -328 \text{ kJ/mol}$$

A la afinidad electrónica del flúor se le asigna un valor de +328 kJ/mol. Cuanto más positiva es la afinidad electrónica de un elemento, mayor es la afinidad de un átomo de dicho elemento para aceptar un electrón. Otra manera de visualizar la afinidad electrónica es considerarla como la energía que se debe suministrar para quitar un electrón de un anión. Para el flúor se escribe



$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \qquad \Delta H = +328 \text{ kJ/mol}$$

De ese modo, un valor grande positivo de afinidad electrónica significa que el ion negativo es muy estable (es decir, el átomo tiene una gran tendencia a aceptar un electrón), al igual que una alta energía de ionización de un átomo significa que el electrón es muy estable en el átomo.

Experimentalmente, la afinidad electrónica se determina quitando el electrón adicional de un anión. Sin embargo, en contraste con la energía de ionización, la afinidad electrónica es difícil de medir porque los aniones de muchos elementos son inestables. En la tabla 8.3 se aprecian los valores de la afinidad electrónica de algunos elementos representativos y de los gases nobles, y la figura 8.12 es un gráfico de los valores de la afinidad electrónica de los primeros 56 elementos contra el número atómico. La tendencia a aceptar electrones aumenta (los valores de afinidad electrónica se hacen más positivos) al moverse de izquierda a derecha en un periodo. Las afinidades electrónicas de los metales por lo general son menores que las de los no metales. Dentro de un grupo, la variación de los valores es pequeña. Los halógenos (grupo 7A) tienen los valores más altos de afinidad electrónica. Esto no sorprende si se observa que al aceptar un electrón, cada átomo de halógeno adquiere la configuración electrónica estable del gas noble que aparece de inmediato a su derecha. Por ejemplo, la configuración electrónica del F^- es $1s^22s^22p^6$, o [Ne]; para el Cl^- es $[Ne]3s^23p^6$ o [Ar] y así sucesivamente. Algunos cálculos han demostrado que los valores de afinidad electrónica de los gases nobles son menores que cero. Así, los aniones de estos gases, si se formaran, serían muy inestables.

La afinidad electrónica del oxígeno presenta un valor positivo (141 kJ/mol), lo que significa que el proceso



$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g) \qquad \Delta H = -141 \text{ kJ}$$

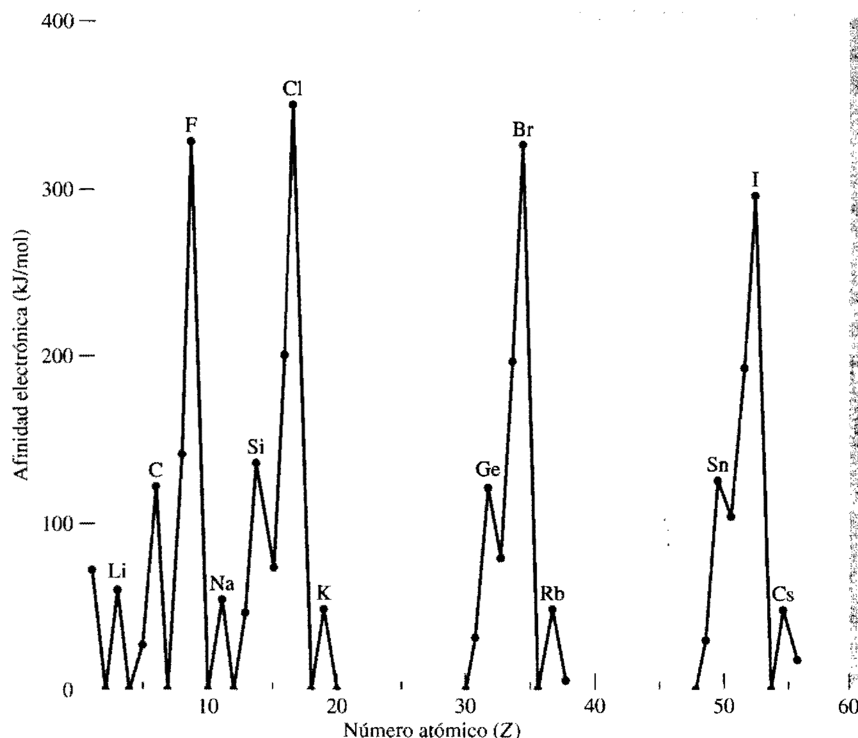


FIGURA 8.12 *Gráfica de afinidad electrónica contra número atómico para los 56 primeros elementos.*

es favorable (exotérmico). Por otra parte, la afinidad electrónica del ion O^- es altamente negativa (–780 kJ/mol), lo que significa que el proceso

La afinidad electrónica resulta positiva si la reacción es exotérmica y negativa si la reacción es endotérmica.



$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad \Delta H = 780 \text{ kJ}$$

es endotérmico, aun cuando el ion O^{2-} es isoelectrónico del gas noble Ne. Este proceso es desfavorable en fase gaseosa porque el aumento concomitante en la repulsión electrón-electrón supera la estabilidad ganada al adquirir la configuración de un gas noble. Sin embargo, observe que el ion O^{2-} es común en los compuestos iónicos (por ejemplo, Li_2O y MgO); en los sólidos, los cationes vecinos estabilizan al ion O^{2-}. En el siguiente capítulo se estudiará la estabilidad de los compuestos iónicos.

El siguiente ejemplo muestra por qué los metales alcalinotérreos no tienen tendencia de aceptar electrones.

Ejemplo 8.5 ¿Por qué los valores de afinidad electrónica de los metales alcalinotérreos que se muestran en la tabla 8.3 son negativos o ligeramente positivos?

Razonamiento y solución La configuración electrónica de valencia de los metales alcalinotérreos es ns^2. Para el proceso



$$M(g) + e^- \longrightarrow M^-(g)$$

donde M representa un miembro del grupo o familia 2A, el electrón extra debe entrar en el subnivel *np*, que está eficazmente protegido por los dos electrones *ns* (los electrones *np* están más alejados del núcleo que los electrones *ns*) y por los electrones internos. Como consecuencia, los metales alcalinotérreos no tienden a aceptar un electrón extra.

Problema similar: 8.61.

Ejercicio ¿Resulta probable que el Ar forme el anión Ar^-?

8.6 Variación de las propiedades químicas de los elementos representativos

La energía de ionización y la afinidad electrónica ayudan a los químicos a entender los tipos de reacciones en las que participan los elementos, así como la naturaleza de los compuestos que forman. Desde un enfoque conceptual, estas dos medidas se relacionan de una manera sencilla: la energía de ionización se refiere a la atracción de un átomo por sus propios electrones, mientras que la afinidad electrónica expresa la atracción de un átomo por un electrón adicional, de alguna otra fuente; juntos, permiten conocer la atracción de un átomo por los electrones. Con estos dos conceptos es posible estudiar, de forma sistemática, el comportamiento químico de los elementos, al poner atención especial en la relación que hay entre las propiedades químicas y la configuración electrónica.

Se ha visto que el carácter metálico de los elementos *disminuye* de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y que *aumenta* de arriba abajo al avanzar dentro de un grupo. Con base en estas tendencias y en el conocimiento de que los metales en general tienen bajas energías de ionización mientras que los no metales por lo común cuentan con altos valores de afinidad electrónica, a menudo es posible predecir el desarrollo de una reacción en la que intervenga alguno de estos elementos.

Tendencias generales de las propiedades químicas

Antes de estudiar los elementos en grupos individuales, es conveniente hacer una revisión global de ciertas tendencias. Se ha dicho que los elementos del mismo grupo se parecen entre sí en su comportamiento químico porque tienen configuraciones electrónicas externas semejantes. Esta afirmación, aunque es correcta en términos generales, debe aplicarse con precaución. Los químicos saben, desde hace mucho tiempo, que el primer miembro de cada grupo (el elemento del segundo periodo, desde el litio hasta el flúor) difiere del resto de los miembros del mismo grupo. Por ejemplo, el litio presenta muchas, pero no todas las propiedades características de los metales alcalinos. De forma semejante, el berilio es, hasta cierto punto, un miembro atípico del grupo 2A y así sucesivamente. La diferencia se atribuye al tamaño inusualmente pequeño del primer miembro de cada grupo (véase figura 8.5).

Otra tendencia en el comportamiento químico de los elementos representativos son las relaciones diagonales. Las ***relaciones diagonales*** se refieren a *las semejanzas que existen entre pares de elementos de diferentes grupos y periodos en la tabla periódica.* De manera específica, los tres primeros miembros del segundo periodo (Li, Be y B) presentan muchas semejanzas con los elementos localizados diagonalmente debajo de ellos en la tabla periódica (figura 8.13). La explicación de este fenómeno es la semejanza en la densidad de carga de sus cationes. (*Densidad de carga* es la carga de un ion dividida entre su volumen.) Los cationes con densidad de carga parecida, reaccionan de manera semejante con los aniones y, por tanto, forman el mismo tipo de compuestos. De esta manera, la química del litio, en algunos aspectos, es semejante a la del magnesio; lo mismo sucede con el berilio y el aluminio y con el boro y el silicio. Se dice que cada uno de estos pares tiene relación diagonal. Más adelante se verán diversos ejemplos que muestran esta relación.

1A	2A	3A	4A
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

FIGURA 8.13 *Relaciones diagonales en la tabla periódica.*

Es necesario recordar que la comparación de las propiedades de los elementos del mismo grupo es más válida si se trata de elementos del mismo tipo en relación con su carácter metálico. Estos lineamientos se aplican a los elementos de los grupos 1A y 2A,

ya que todos son metálicos, y a los elementos de los grupos 7A y 8A, que son todos no metales. En el caso de los grupos 3A al 6A, donde los elementos cambian de no metales a metales o de no metales a metaloides, es natural esperar una variación mayor en las propiedades químicas aun cuando los miembros del mismo grupo tengan configuraciones electrónicas externas semejantes.

A continuación se revisarán las propiedades químicas de los elementos representativos y de los gases nobles. (La química de los metales de transición se estudiará en el capítulo 22.)

Hidrógeno ($1s^1$)

No hay una posición totalmente adecuada para el hidrógeno en la tabla periódica. Por tradición, el hidrógeno se presenta en el grupo 1A, pero en realidad forma una clase independiente. Al igual que los metales alcalinos, tiene un solo electrón *s* de valencia y forma un ion monopositivo (H^+), el cual se encuentra hidratado en disolución. Por otra parte, el hidrógeno también forma el ion hidruro (H^-) en compuestos iónicos como NaH y CaH_2. En este aspecto, el hidrógeno se parece a los halógenos, ya que todos forman iones mononegativos (F^-, Cl^-, Br^- e I^-) en los compuestos iónicos. Los hidruros iónicos reaccionan con agua para producir hidrógeno gaseoso y el hidróxido metálico correspondiente:



$$2NaH(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$



$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2H_2(g)$$

Desde luego, el compuesto más importante del hidrógeno es el agua, que se forma cuando el hidrógeno se quema en el aire:



$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

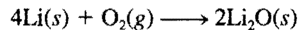
Elementos del grupo 1A (ns^1, $n \geq 2$)

En la figura 8.14 se muestran los elementos del grupo 1A: los metales alcalinos. Todos estos elementos tienen baja energía de ionización y, por tanto, una gran tendencia a perder el único electrón de valencia. De hecho, en la gran mayoría de sus compuestos forman iones monopositivos. Dichos metales son tan reactivos que nunca se encuentran libres en la naturaleza. Reaccionan con agua para producir hidrógeno gaseoso y el hidróxido metálico correspondiente:



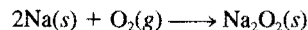
$$2M(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MOH(ac) + H_2(g)$$

donde M representa un metal alcalino. Cuando se exponen al aire, pierden en forma gradual su apariencia brillante debido a que se combinan con el oxígeno gaseoso para formar óxidos. El litio forma óxido de litio (que contiene el ion O^{2-}):



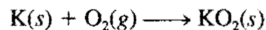
$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$$

Todos los demás metales alcalinos forman óxidos y *peróxidos* (que contienen el ion O_2^{2-}). Por ejemplo,



$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$$

El potasio, el rubidio y el cesio también forman *superóxidos* (que contienen el ion O_2^-):



$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

La razón de que se formen diferentes tipos de óxidos cuando los metales alcalinos reaccionan con el oxígeno, tiene que ver con la estabilidad de los óxidos en el estado sólido. Debido a que todos estos óxidos son compuestos iónicos, su estabilidad depende de la

FIGURA 8.14 *Los elementos del grupo 1A: los metales alcalinos, el francio (no se muestra) es un elemento radiactivo.*

Litio (Li)

Sodio (Na)

Potasio (K)

Rubidio (Rb)

Cesio (Cs)

fuerza con que se atraen los cationes y los aniones. El litio tiende a formar predominantemente el óxido de litio porque tal compuesto es más estable que el peróxido de litio. La formación del resto de los óxidos de los metales alcalinos se explica de manera semejante.

Elementos del grupo 2A (ns^2, $n \geq 2$)

En la figura 8.15 se observan los elementos del grupo 2A. Como grupo, los metales alcalinotérreos son algo menos reactivos que los metales alcalinos. Tanto la primera como la segunda energía de ionización disminuyen desde el berilio hacia el bario. Tienen tendencia a formar iones M^{2+} (donde M representa un átomo de un metal alcalinotérreo), y el carácter metálico aumenta de arriba abajo. La mayoría de los compuestos del berilio (BeH_2 y los halogenuros de berilio, como el $BeCl_2$), así como algunos compuestos del magnesio (MgH_2, por ejemplo) son moleculares, más que iónicos, por naturaleza.

La reactividad de los metales alcalinotérreos con el agua varía en forma considerable. El berilio no reacciona con el agua; el magnesio lo hace lentamente con el vapor de agua; el calcio, el estroncio y el bario son lo suficientemente reactivos para reaccionar con agua fría:

$$Ba(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

La reactividad de los metales alcalinotérreos con el oxígeno también aumenta desde el Be hasta el Ba. El berilio y el magnesio forman óxidos (BeO y MgO) sólo a temperaturas elevadas, mientras que CaO, SrO y BaO se forman a temperatura ambiente.

El magnesio reacciona con los ácidos en disolución acuosa liberando hidrógeno gaseoso:



$$Mg(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$$


Berilio (Be)


Magnesio (Mg)


Calcio (Ca)


Estroncio (Sr)


Bario (Ba)


Radio (Ra)

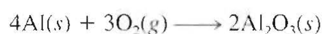
FIGURA 8.15 *Los elementos del grupo 2A: los metales alcalinotérreos.*

El calcio, el estroncio y el bario reaccionan además con disoluciones acuosas de ácidos para producir hidrógeno gaseoso. Sin embargo, como estos metales también reaccionan con el agua, ocurren dos reacciones diferentes simultáneas.

Las propiedades químicas del calcio y del estroncio proporcionan un ejemplo interesante de semejanza periódica de grupo. El estroncio-90, un isótopo radiactivo, es uno de los productos principales de la explosión de una bomba atómica. Si una bomba atómica estalla en la atmósfera, el estroncio-90 formado se deposita lentamente en la tierra y en el agua y llega a los humanos a través de una cadena alimentaria más o menos corta. Por ejemplo, si las vacas comen hierba y toman agua contaminada, el estroncio-90 se encontrará en su leche. Debido a que el calcio y el estroncio son químicamente semejantes, los iones Sr^{2+} pueden reemplazar a los iones Ca^{2+} en los huesos de los humanos. La exposición constante del cuerpo a la radiación de alta energía que emiten los isótopos de estroncio-90 puede producir anemia, leucemia y otras enfermedades crónicas.

Elementos del grupo 3A (ns^2np^1, $n \geq 2$)

El primer miembro del grupo 3A, el boro, es un metaloide; el resto son metales (figura 8.16). El boro no forma compuestos iónicos binarios y no reacciona con el oxígeno gaseoso ni con el agua. El siguiente elemento, el aluminio, forma fácilmente óxido de aluminio cuando se expone al aire:



$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

El aluminio que tiene una capa protectora de óxido de aluminio es menos reactivo que el aluminio elemental. El aluminio sólo forma iones tripositivos. Reacciona con ácido clorhídrico como sigue:



$$2Al(s) + 6H^+(ac) \longrightarrow 2Al^{3+}(ac) + 3H_2(g)$$

Los demás elementos metálicos del grupo 3A forman tanto iones monopositivos como iones tripositivos. Al moverse hacia abajo del grupo, se encuentra que los iones monopositivos son más estables que los iones tripositivos.

FIGURA 8.16 *Los elementos del grupo 3A.*



Boro (B)



Aluminio (Al)



Galio (Ga)



Indio (In)

Los elementos metálicos del grupo 3A también forman muchos compuestos moleculares. Por ejemplo, el aluminio reacciona con el hidrógeno para formar AlH_3, que se parece al BeH_2 en sus propiedades. (Esto constituye un ejemplo de las relaciones diagonales.) Así, al desplazarse de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica, se observa un cambio gradual de carácter metálico a no metálico en los elementos representativos.

Elementos del grupo 4A (ns^2np^2, $n \geq 2$)

El primer miembro del grupo 4A, el carbono, es un no metal y los dos miembros siguientes, silicio y germanio, son metaloides (figura 8.17). Estos elementos no forman compuestos iónicos. Los elementos metálicos de este grupo, estaño y plomo, no reaccionan con agua pero sí con ácidos (ácido clorhídrico, por ejemplo) para liberar hidrógeno gaseoso:



$$Sn(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + H_2(g)$$



$$Pb(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Pb^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Los elementos del grupo 4A forman compuestos con estados de oxidación +2 y +4. Para el carbono y el silicio, el estado de oxidación +4 es el más estable. Por ejemplo, CO_2 es más estable que CO y SiO_2 es un compuesto estable, mientras que SiO no existe en condiciones normales; sin embargo, a medida que se desciende en el grupo se invierte la tendencia en estabilidad. En los compuestos del estaño, el estado de oxidación +4 es sólo ligeramente más estable que el estado de oxidación +2. En los compuestos del plomo, el estado de oxidación +2 es, sin duda, el más estable. La configuración electrónica externa del plomo es $6s^26p^2$, y tiende a perder sólo los electrones $6p$ (para formar Pb^{2+}) en lugar de perder tanto los electrones $6p$ como los $6s$ (para formar Pb^{4+}).

FIGURA 8.18 *Los elementos del grupo 5A. El nitrógeno molecular es un gas incoloro e inodoro.*



Nitrógeno (N_2)



Fósforo blanco y rojo (P)



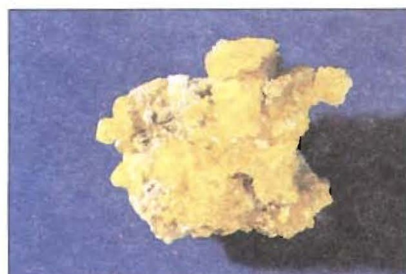
Arsénico (As)



Antimonio (Sb)



Bismuto (Bi)



Azufre (S_8)



Selenio (Se_8)



Telurio (Te)

FIGURA 8.19 *Los elementos del grupo 6A, azufre, selenio y telurio. El oxígeno molecular es un gas incoloro e inodoro. El polonio (no se muestra) es radiactivo.*

FIGURA 8.20 *Los elementos del grupo 7A, cloro, bromo y yodo. El flúor es una gas amarillo verdoso que ataca el vidrio ordinario. El astato es radiactivo.*

(El polonio es un elemento radiactivo difícil de estudiar en el laboratorio.) El oxígeno tiene tendencia a aceptar dos electrones para formar el ion óxido (O^{2-}) en muchos compuestos iónicos. El azufre, el selenio y el telurio también forman aniones dinegativos (S^{2-}, Se^{2-} y Te^{2-}). Los elementos de este grupo (especialmente el oxígeno) forman una gran cantidad de compuestos moleculares con los no metales. Los compuestos importantes del azufre son SO_2, SO_3 y H_2S. El ácido sulfúrico se forma cuando el trióxido de azufre reacciona con agua:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

Elementos del grupo 7A (ns^2np^5, $n \geq 2$)

Todos los halógenos son no metales con la fórmula general X_2, en donde X representa un elemento halógeno (figura 8.20). Debido a su gran reactividad, los halógenos nunca se encuentran en estado elemental en la naturaleza. (El último miembro del grupo 7A, el astato, es un elemento radiactivo. Poco se sabe acerca de propiedades.) El flúor es tan reactivo que reacciona con agua para generar oxígeno:

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(ac) + O_2(g)$$

En realidad, la reacción entre el flúor molecular y el agua es muy compleja; los productos formados dependen de las condiciones de la reacción. La reacción mostrada aquí es uno de varios posibles cambios.

Los halógenos tienen altas energías de ionización y gran afinidad electrónica. Los aniones derivados de los halógenos (F^-, Cl^-, Br^- e I^-) se denominan *halogenuros*. Son isoelectrónicos de los gases nobles que se localizan a su derecha en la tabla periódica. Por ejemplo, el F^- es isoelectrónico del Ne, el Cl^- del Ar y así sucesivamente. La gran mayoría de los halogenuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos son compuestos iónicos. Los halógenos también forman muchos compuestos moleculares, entre ellos mismos (ICl y BrF_3) y con elementos no metálicos de otros grupos (como NF_3, PCl_5 y SF_6). Los halógenos reaccionan con hidrógeno para formar halogenuros de hidrógeno:

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2HX(g)$$

Esta reacción es explosiva cuando se utiliza flúor, pero se vuelve cada vez menos violenta según se sustituye por cloro, bromo y yodo. Los halogenuros de hidrógeno se disuelven en agua para formar los ácidos halhídricos. El ácido fluorhídrico (HF) es un ácido

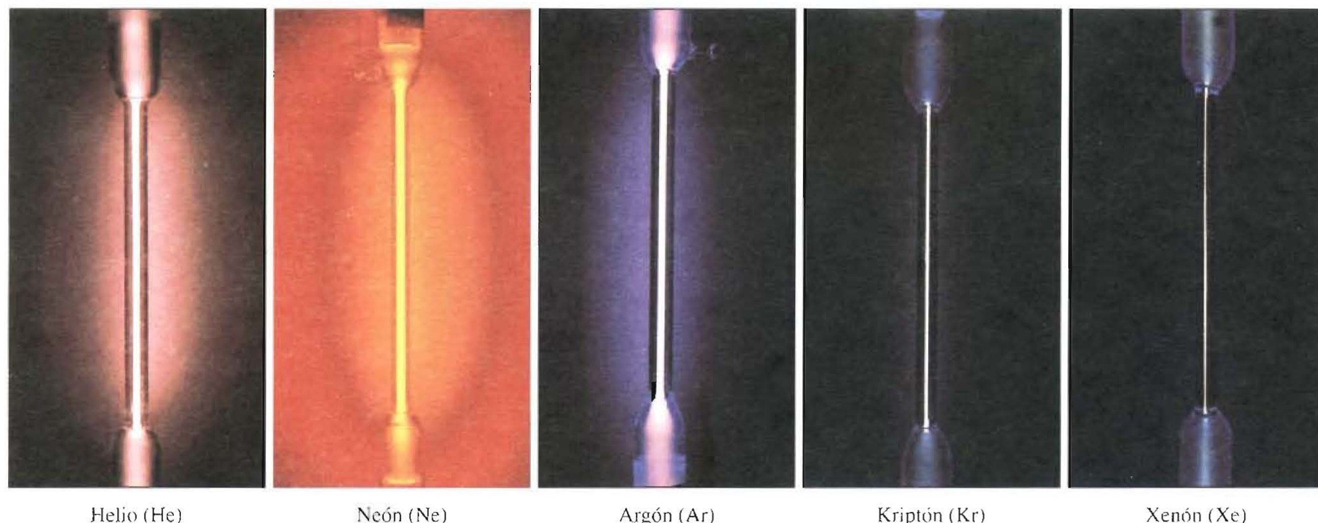
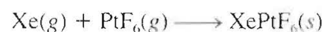


FIGURA 8.21 *Todos los gases nobles son incoloros e inodoros. Las fotografías indican los colores emitidos por los gases en un tubo de descarga.*

débil (es decir, es un electrólito débil) pero los otros ácidos halhídricos (HCl, HBr y HI) son ácidos fuertes (electrólitos fuertes).

Elementos del grupo 8A (ns^2np^6, $n \geq 2$)

Todos los gases nobles existen como especies monoatómicas (figura 8.21). Sus átomos tienen llenos por completo los subniveles externos *ns* y *np*, lo que les confiere una gran estabilidad. (El helio es $1s^2$.) Las energías de ionización de los elementos del grupo 8A se encuentran entre las más altas de todos los elementos y no tienen tendencia a aceptar más electrones. Por años a estos elementos se les llamó gases inertes por su falta de reactividad. Hasta 1963 nadie había logrado preparar un compuesto que contuviera alguno de estos elementos. El químico británico Neil Bartlett[5] cambió la visión de los químicos con respecto a estos elementos cuando expuso el xenón frente al hexafluoruro de platino, un reactivo oxidante fuerte, y ocurrió la siguiente reacción (figura 8.22):



$$Xe(g) + PtF_6(g) \longrightarrow XePtF_6(s)$$

En el 2000 los químicos obtuvieron un compuesto que contiene argón (HArF), que es estable sólo a temperaturas muy bajas.

Desde entonces se han preparado numerosos compuestos de xenón (XeF_4, XeO_3, XeO_4, $XeOF_4$) y unos cuantos compuestos del kriptón (KrF_2, por ejemplo) (figura 8.23). Sin embargo, a pesar del gran interés por la química de los gases nobles, sus compuestos no tienen ninguna aplicación industrial y no están involucrados en procesos biológicos naturales. No se conocen compuestos con helio, neón ni argón.

Comparación de los elementos del grupo 1A con los del grupo 1B

Cuando se comparan los elementos del grupo 1A (metales alcalinos) con los elementos del grupo 1B (cobre, plata y oro), se llega a una conclusión interesante. A pesar de que los metales de estos dos grupos tienen configuraciones electrónicas externas semejantes, con un electrón en el orbital *s* externo, sus propiedades químicas son muy diferentes.

Los valores de la primera energía de ionización para Cu, Ag y Au son 745 kJ/mol, 731 kJ/mol y 890 kJ/mol, respectivamente. Debido a que estos valores son considerable-

[5] Neil Bartlett (1932-). Químico inglés. El trabajo de Bartlett se relaciona principalmente con la preparación y el estudio de compuestos con estados de oxidación poco comunes y con la química del estado sólido.

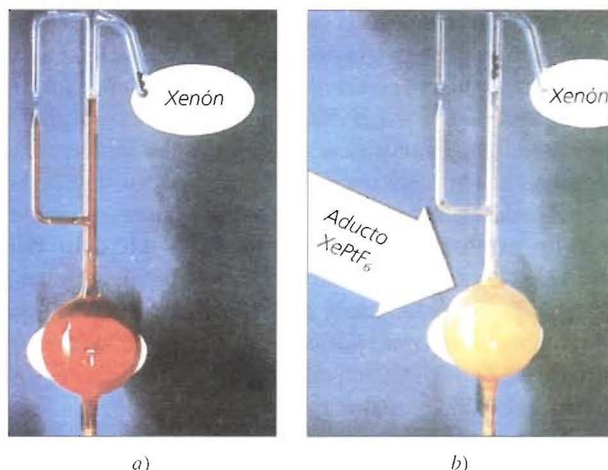


FIGURA 8.22 *a) Xenón gaseoso (incoloro) y PtF_6 (gas rojo) separados entre sí. b) Cuando se permite que se mezclen los dos gases, se forma un compuesto sólido de color amarillo anaranjado.*

mente mayores que aquellos de los metales alcalinos (véase tabla 8.2), los elementos del grupo 1B son mucho menos reactivos. Los altos valores de la energía de ionización de los elementos del grupo 1B se deben al apantallamiento incompleto del núcleo por los electrones *d* internos (en comparación con el apantallamiento más eficaz de los núcleos completos de gases nobles). Como consecuencia, los electrones *s* externos de estos elementos son atraídos con más fuerza por el núcleo. De hecho, el cobre, la plata y el oro son tan poco reactivos que por lo general se encuentran sin combinar en estado natural. La poca reactividad y lo raro que resultan estos metales han hecho que tengan gran valor en la manufactura de monedas y joyería. Por esta razón estos metales también se llaman "metales de acuñar". La diferencia en las propiedades químicas entre los elementos del grupo 2A (los metales alcalinotérreos) y los metales del grupo 2B (zinc, cadmio y mercurio) se explica de forma semejante.

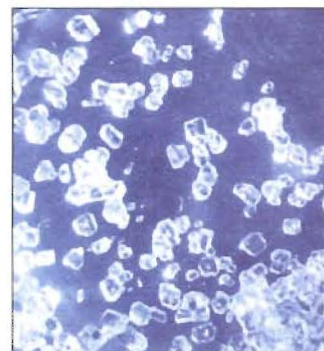


FIGURA 8.23 *Cristales de tetrafluoruro de xenón (XeF_4).*

Propiedades de los óxidos a lo largo de un periodo

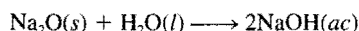
Una manera de comparar las propiedades de los elementos representativos a lo largo de un periodo es examinando las propiedades de una serie de compuestos semejantes. Debido a que el oxígeno se combina con casi todos los elementos, se compararán las propiedades de los óxidos de los elementos del tercer periodo para ver cómo difieren los metales de los metaloides y de los no metales. Algunos elementos del tercer periodo (P, S y Cl) forman varios tipos de óxidos, pero para simplificar sólo se tomarán en cuenta aquellos óxidos en los que los elementos tengan el mayor estado de oxidación. En la tabla 8.4 se presentan algunas características generales de estos óxidos. Como se vio antes, el oxígeno tiende a formar el ion óxido. Esta tendencia se favorece cuando el oxígeno se combina con metales que poseen bajos valores de energía de ionización, como los del grupo 1A, del grupo 2A y el aluminio. De este modo, Na_2O, MgO y Al_2O_3 son compuestos iónicos, como lo indican sus puntos de fusión y ebullición. Tienen estructuras

Tabla 8.4 Algunas propiedades de los óxidos de los elementos del tercer periodo

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
Tipo de compuesto	⟵ Iónico ⟶			⟵ Molecular ⟶			
Estructura	⟵ Tridimensional extensa ⟶				⟵ Unidades moleculares discretas ⟶		
Punto de fusión (°C)	1 275	2 800	2 045	1 610	580	16.8	−91.5
Punto de ebullición (°C)	?	3 600	2 980	2 230	?	44.8	82
Naturaleza ácido-base	Básico	Básico	Anfótero	⟵ Ácido ⟶			

tridimensionales extensas en las que cada catión está rodeado por un número específico de aniones y viceversa. Como la energía de ionización de los elementos aumenta de izquierda a derecha, ocurre lo mismo con la naturaleza molecular de los óxidos que se forman. El silicio es un metaloide, su óxido (SiO_2) también forma una gran red tridimensional, a pesar de que no hay iones presentes. Los óxidos del fósforo, azufre y cloro son compuestos moleculares constituidos por pequeñas unidades discretas. Las débiles atracciones entre estas moléculas tienen como resultado bajos puntos de fusión y de ebullición.

La mayoría de los óxidos se clasifican como ácidos o básicos, dependiendo de si producen ácidos o bases cuando se disuelven en agua o si reaccionan como ácidos o como bases en ciertos procesos. Algunos óxidos son ***anfóteros***, lo que significa que *tienen propiedades tanto ácidas como básicas*. Los óxidos de los dos primeros elementos del tercer periodo, Na_2O y MgO, son óxidos básicos. Por ejemplo, Na_2O reacciona con agua para formar hidróxido de sodio, que es una base:



$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac)$$

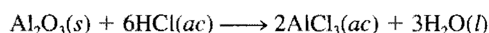
El óxido de magnesio es bastante insoluble; no reacciona con el agua en forma apreciable. Sin embargo, reacciona con ácidos de modo que parece una reacción ácido-base:



$$MgO(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(l)$$

Observe que los productos de esta reacción son una sal ($MgCl_2$) y agua, que son los productos usuales en una neutralización ácido-base.

El óxido de aluminio es todavía menos soluble que el óxido de magnesio; tampoco reacciona con el agua. Sin embargo, muestra propiedades básicas cuando reacciona con ácidos:



$$Al_2O_3(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2O(l)$$

También exhibe propiedades ácidas cuando reacciona con bases:

Observe que esta neutralización ácido-base produce una sal pero no agua.



$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(ac)$$

Así, el Al_2O_3 se clasifica como un óxido anfótero porque expresa ambas propiedades, ácidas y básicas. Otros óxidos anfóteros son ZnO, BeO y Bi_2O_3.

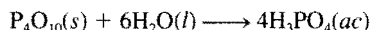
El dióxido de silicio es insoluble en agua y no reacciona con ella. Sin embargo, tiene propiedades ácidas porque reacciona con bases concentradas:



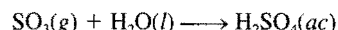
$$SiO_2(s) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SiO_3(ac) + H_2O(l)$$

Por esta razón, las bases fuertes, en disolución acuosa concentrada, como NaOH(*ac*) no deben almacenarse en recipientes de vidrio Pyrex, porque está fabricado con SiO_2.

Los óxidos de los elementos restantes del tercer periodo son ácidos. Reaccionan con agua para formar ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido perclórico ($HClO_4$):



$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac)$$



$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

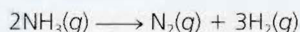


$$Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2HClO_4(ac)$$

Este breve análisis de los óxidos de los elementos del tercer periodo muestra que a medida que disminuye el carácter metálico de los elementos, de izquierda a derecha a lo largo del periodo, sus óxidos cambian de básicos a anfóteros y a ácidos. Los óxidos metálicos por lo general son básicos y la mayoría de los óxidos de los no metales son ácidos. Las propiedades intermedias de los óxidos (como lo exponen los óxidos anfóteros) las presentan los elementos cuyas posiciones son intermedias dentro del periodo. Obser-

El descubrimiento de los gases nobles

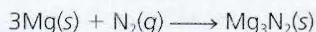
A finales de 1800, John William Strutt, tercer barón de Rayleigh, quien era profesor de física en el laboratorio Cavendish, en Cambridge, Inglaterra, determinó con exactitud las masas atómicas de un gran número de elementos, pero obtuvo un extraño resultado con el nitrógeno. Uno de sus métodos para preparar nitrógeno consistía en la descomposición térmica del amoniaco:



$$2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$$

Otro método consistía en empezar con aire, al cual le quitaba el oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua. Invariablemente, el nitrógeno que obtenía a partir de aire era un poco más denso (alrededor de un 0.5%) que el nitrógeno que obtenía a partir del amoniaco.

El trabajo de Lord Rayleigh llamó la atención de sir William Ramsay, un profesor de química del Colegio Universitario de Londres. En 1898 Ramsay hizo pasar una corriente de nitrógeno, que obtuvo a partir del aire siguiendo el procedimiento de Rayleigh, sobre magnesio caliente al rojo para convertirlo al nitruro de magnesio:



$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Una vez que todo el nitrógeno había reaccionado con el magnesio, Ramsey se encontró con un gas desconocido que no había reaccionado.

Con la ayuda de sir William Crookes, el inventor del tubo de descargas, Ramsay y lord Rayleigh encontraron que el espectro de emisión de dicho gas no correspondía con el de ningún elemento conocido. ¡El gas era un elemento nuevo! Determinaron que su masa atómica era de 39.95 uma y le llamaron argón, que proviene del griego y significa "el perezoso".

Una vez descubierto el argón, rápidamente se identificaron otros gases nobles. También en 1898 Ramsay había aislado helio a partir de minerales de uranio (véase sección de La química en acción de la página 258). A partir de las masas atómicas del helio y del argón, de su falta de reactividad química y de su conocimiento de la tabla periódica, Ramsay estaba seguro de que había otros gases inertes y que todos debían ser miembros del mismo grupo. Él y un estudiante, Morris Travers, se dedicaron a encontrar los gases desconocidos. Utilizaron un congelador para producir, primero, aire líquido. Aplicaron la técnica de *destilación fraccionada*, permitieron que el aire líquido se calentara gradualmente y separaron los componentes que ebullían a diferente temperatura. De esta forma analizaron e identificaron tres elementos nuevos, neón, kriptón y xenón, en un periodo de sólo tres meses. ¡Tres elementos en tres meses es una marca que jamás se podrá romper!

El descubrimiento de los gases nobles ayudó a completar la tabla periódica. Sus masas atómicas sugerían que estos elementos debían colocarse a la derecha de los halógenos. La discrepancia aparente con respecto a la posición del argón fue resuelta por Moseley, como ya se analizó antes en este capítulo.

El último miembro de los gases nobles, el radón, fue descubierto por el químico alemán Frederick Dorn en 1900. El descubrimiento del radón, un elemento radiactivo y el gas elemental más pesado que se conoce, no sólo completó los elementos del grupo 8A, también ayudó a entender mejor la naturaleza de la desintegración radiactiva y la transmutación de los elementos.

Lord Rayleigh y Ramsay ganaron los respectivos premios Nobel en 1904 por el descubrimiento del argón. Lord Rayleigh recibió el premio de Física y Ramsay el de Química.

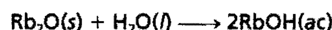


Sir William Ramsay (1852-1916).

ve también que, debido a que el carácter metálico aumenta de arriba abajo dentro de un grupo de los elementos representativos, se espera que los óxidos de los elementos con mayor número atómico sean más básicos que los óxidos de los elementos más ligeros. Así sucede en realidad.

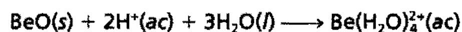
Ejemplo 8.6 Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos o anfóteros: *a)* Rb_2O, *b)* BeO, *c)* As_2O_5.

Razonamiento y solución *a)* Debido a que el rubidio es un metal alcalino, se espera que el Rb_2O sea un óxido básico. Esto es cierto, como lo muestra la reacción del óxido de rubidio con agua, para formar hidróxido de rubidio:

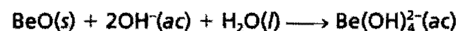


$$Rb_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2RbOH(ac)$$

b) El berilio es un metal alcalinotérreo. Sin embargo, debido a que es el primer miembro del grupo 2A, se espera que de alguna manera difiera con respecto a los otros miembros del grupo. Además, el berilio y el aluminio tienen relación diagonal, por lo que el BeO se parece al Al_2O_3 en cuanto a sus propiedades. Resulta que el BeO, al igual que el Al_2O_3, es un óxido anfótero, como lo señalan sus reacciones con ácidos y con bases:

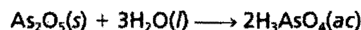


$$BeO(s) + 2H^+(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow Be(H_2O)_4^{2+}(ac)$$



$$BeO(s) + 2OH^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Be(OH)_4^{2-}(ac)$$

c) Debido a que el arsénico es un no metal, se espera que el As_2O_5 sea un óxido ácido. Esta predicción es correcta, como lo muestra la formación de ácido arsénico cuando el As_2O_5 reacciona con agua:



$$As_2O_5(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2H_3AsO_4(ac)$$

Comentario Algunos óxidos como el Co y el NO son neutros, es decir, no reaccionan con agua para producir disoluciones ácidas o básicas. En general, los óxidos que contienen elementos no metálicos no son básicos.

Problema similar: 8.70.

Ejercicio Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos o anfóteros: *a)* ZnO, *b)* P_4O_{10}, *c)* CaO.

Resumen de hechos y conceptos

1. Los químicos del siglo XIX desarrollaron la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus masas atómicas. Se resolvieron algunas discrepancias de las primeras versiones de la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus números atómicos.
2. La configuración electrónica determina las propiedades de los elementos. La tabla periódica moderna clasifica los elementos de acuerdo con sus números atómicos y también según su configuración electrónica. La configuración de los electrones de valencia afecta de manera directa las propiedades de los átomos de los elementos representativos.
3. Las variaciones periódicas de las propiedades físicas de los elementos son un reflejo de la diferencia en la estructura atómica. El carácter metálico de los elementos disminuye a lo largo de un periodo, empieza con metales, continúa con metaloides y termina con no metales, además aumenta de arriba abajo dentro de un grupo específico de elementos representativos.
4. El radio atómico varía periódicamente con la posición de los elementos en la tabla periódica. Disminuye de izquierda a derecha y aumenta de arriba abajo.
5. La energía de ionización es una medida de la tendencia de un átomo a evitar la pérdida de un electrón. A mayor energía de ionización, es mayor la fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón. La afinidad electrónica es una medida de la tendencia de un átomo a ganar un electrón. Cuanto más positivo es el valor de la afinidad electrónica, es mayor la tendencia del

átomo a ganar un electrón. Por lo general, los metales tienen baja energía de ionización y los no metales, alta afinidad electrónica.

6. Los gases nobles son muy estables debido a que sus subniveles externos *ns* y *np* están completamente llenos. Los metales de los elementos representativos (de los grupos 1A, 2A y 3A) tienden a perder electrones hasta que sus cationes se vuelven isoelectrónicos del gas noble que los precede en la tabla periódica. Los no metales de los grupos 5A, 6A y 7A tienden a aceptar electrones hasta que sus aniones se vuelven isoelectrónicos del gas noble que les sigue en la tabla periódica.

Palabras clave

Afinidad electrónica, p. 307
Electrones de valencia, p. 293
Elementos representativos, p. 292
Energía de ionización, p. 303
Gases nobles, p. 292
Isoelectrónico, p. 296
Óxido anfótero, p. 320
Radio atómico, p. 297
Radio iónico, p. 299
Relación diagonal, p. 310

Preguntas y problemas

Desarrollo de la tabla periódica

Preguntas de repaso

8.1 Describa brevemente la importancia de la tabla periódica de Mendeleev.

8.2 ¿Cuál fue la contribución de Moseley a la tabla periódica moderna?

8.3 Describa los lineamientos generales de la tabla periódica moderna.

8.4 ¿Cuál es la relación más importante entre los elementos de un mismo grupo en la tabla periódica?

Clasificación periódica de los elementos

Preguntas de repaso

8.5 ¿Cuáles de los siguientes elementos son metales, cuáles no metales y cuáles metaloides?: As, Xe, Fe, Li, B, Cl, Ba, P, I, Si.

8.6 Compare las propiedades físicas y químicas de los metales y de los no metales.

8.7 Dibuje un esquema general de una tabla periódica (no se requieren detalles). Indique dónde se localizan los metales, los no metales y los metaloides.

8.8 ¿Qué es un elemento representativo? Proporcione nombre y símbolo de cuatro elementos representativos.

8.9 Sin consultar la tabla periódica, escriba el nombre y el símbolo de un elemento de cada uno de los siguientes grupos: 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A y de los metales de transición.

8.10 Indique si los siguientes elementos existen como especies atómicas, como especies moleculares o formando grandes estructuras tridimensionales, en su estado más estable a 25°C y 1 atm y escriba la fórmula empírica o molecular de cada uno: fósforo, yodo, magnesio, neón, arsénico, azufre, boro, selenio, galio, cesio y oxígeno.

8.11 A una persona se le proporciona un sólido oscuro, brillante y se le pide que determine si se trata de yodo o de un elemento metálico. Sugiera una prueba que no destruya la muestra, que permita responder correctamente.

8.12 ¿Qué son electrones de valencia? Para los elementos representativos, el número de electrones de valencia de un elemento es igual al número del grupo al que pertenece. Demuestre que esto se cumple para los siguientes elementos: Al, Sr, K, Br, P, S, C.

8.13 Escriba la configuración electrónica externa de: *a*) los metales alcalinos, *b*) los metales alcalinotérreos, *c*) los halógenos, *d*) los gases nobles.

8.14 Utilizando los elementos de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu) como ejemplo, muestre las características de las configuraciones electrónicas de los metales de transición.

8.15 ¿Cómo se relaciona la configuración electrónica de los iones derivados de los elementos representativos con su estabilidad?

8.16 ¿Qué significa cuando se dice que dos iones o un átomo y un ion son isoelectrónicos?

8.17 ¿Por qué es errónea la afirmación "los átomos del elemento X son isoelectrónicos a los átomos del elemento Y"?

8.18 Proporcione tres ejemplos de iones de metales de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu) cuya configuración electrónica esté representada por el argón como núcleo de gas noble.

Problemas

8.19 En la tabla periódica, el elemento hidrógeno algunas veces se agrupa con los metales alcalinos (como en este texto) y otras veces, con los halógenos. Explique por qué el hidrógeno se puede parecer a los elementos del grupo 1A y a los del grupo 7A.

8.20 Un átomo neutro de cierto elemento tiene 17 electrones. Sin consultar la tabla periódica *a*) escriba la configuración electrónica del estado fundamental del elemento, *b*) clasifique al elemento, *c*) determine si los átomos de dicho elemento son diamagnéticos o paramagnéticos.

8.21 Agrupe las siguientes configuraciones electrónicas en parejas que representen átomos con propiedades químicas semejantes:

a) $1s^22s^22p^63s^2$
b) $1s^22s^22p^3$
c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$
d) $1s^22s^2$
e) $1s^22s^22p^6$
f) $1s^22s^22p^63s^23p^3$

8.22 Agrupe las siguientes configuraciones electrónicas en parejas que representen átomos con propiedades químicas semejantes:
a) $1s^22s^22p^5$
b) $1s^22s^1$
c) $1s^22s^22p^6$
d) $1s^22s^22p^63s^23p^5$
e) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$
f) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$

8.23 Sin consultar la tabla periódica, escriba la configuración electrónica de los elementos cuyos números atómicos son los siguientes: *a*) 9, *b*) 20, *c*) 26, *d*) 33. Clasifique dichos elementos.

8.24 Especifique el grupo de la tabla periódica en el que se encuentra cada uno de los siguientes elementos:
a) $[Ne]3s^1$
b) $[Ne]3s^23p^3$
c) $[Ne]3s^23p^6$
d) $[Ar]4s^23d^8$

8.25 Un ion M^{2+} derivado de un metal de la primera serie de transición tiene cuatro electrones en el subnivel 3*d*. ¿Cuál elemento podría ser M?

8.26 Un ion metálico con una carga neta de +3 tiene cinco electrones en el subnivel 3*d*. Identifique el metal.

8.27 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de cada uno de los siguientes iones: *a*) Li^+, *b*) H^-, *c*) N^{3-}, *d*) F^-, *e*) S^{2-}, *f*) Al^{3+}, *g*) Se^{2-}, *h*) Br^-, *i*) Rb^+, *j*) Sr^{2+}, *k*) Sn^{2+}, *l*) Te^{2-}, *m*) Ba^{2+}, *n*) Pb^{2+}, *o*) In^{3+}, *p*) Tl^+, *q*) Tl^{3+}.

8.28 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes iones, los cuales tienen una función importante en los procesos bioquímicos del cuerpo humano: *a*) Na^+, *b*) Mg^{2+}, *c*) Cl^-, *d*) K^+, *e*) Ca^{2+}, *f*) Fe^{2+}, *g*) Cu^{2+}, *h*) Zn^{2+}.

8.29 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes metales de transición: *a*) Sc^{3+}, *b*) Ti^{4+}, *c*) V^{5+}, *d*) Cr^{3+}, *e*) Mn^{2+}, *f*) Fe^{2+}, *g*) Fe^{3+}, *h*) Co^{2+}, *i*) Ni^{2+}, *j*) Cu^+, *k*) Cu^{2+}, *l*) Ag^+, *m*) Au^+, *n*) Au^{3+}, *o*) Pt^{2+}.

8.30 Nombre los iones con carga +3 que tienen las siguientes configuraciones electrónicas:
a) $[Ar]3d^3$
b) [Ar]
c) $[Kr]4d^6$
d) $[Xe]4f^{14}5d^6$.

8.31 ¿Cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas entre sí? C, Cl^-, Mn^{2+}, B^-, Ar, Zn, Fe^{3+}, Ge^{2+}.

8.32 Agrupe las especies que son isoelectrónicas: Be^{2+}, F^-, Fe^{2+}, N^{3-}, He, S^{2-}, Co^{3+}, Ar.

Variaciones periódicas de las propiedades físicas

Preguntas de repaso

8.33 Defina radio atómico. ¿Tiene un significado preciso el tamaño de un átomo?

8.34 ¿Cómo cambia el radio atómico *a*) de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y *b*) de arriba abajo dentro de un grupo?

8.35 Defina radio iónico. ¿Cómo cambia el tamaño cuando un átomo se convierte en *a*) un anión y *b*) un catión?

8.36 Explique por qué, para iones isoelectrónicos, los aniones son mayores que los cationes.

Problemas

8.37 Con base en la posición en la tabla periódica, seleccione el átomo de mayor radio atómico en cada uno de los siguientes pares: *a*) Na, Cs; *b*) Be, Ba; *c*) N, Sb; *d*) F, Br; *e*) Ne, Xe.

8.38 Acomode los siguientes átomos en orden decreciente de su radio atómico: Na, Al, P, Cl, Mg.

8.39 ¿Cuál es el átomo más grande del grupo 4A?

8.40 ¿Cuál es el átomo más pequeño del grupo 7A?

8.41 ¿Por qué el radio del litio es bastante mayor que el radio de un átomo de hidrógeno?

8.42 Utilizando el segundo periodo de la tabla periódica como ejemplo, demuestre que el tamaño de los átomos disminuye según se avanza de izquierda a derecha. Explique esta tendencia.

8.43 En cada uno de los siguientes pares, indique cuál especie será menor: *a*) Cl o Cl^-; *b*) Na o Na^+; *c*) O^{2-} o S^{2-}; *d*) Mg^{2+} o Al^{3+}; *e*) Au^+ o Au^{3+}.

8.44 Acomode los siguientes iones en orden creciente de radio iónico: N^{3-}, Na^+, F^-, Mg^{2+}, O^{2-}.

8.45 Explique cuál de los siguientes cationes es mayor y por qué: Cu^+ o Cu^{2+}.

8.46 Explique cuál de los siguientes aniones es mayor y por qué: Se^{2-} o Te^{2-}.

8.47 Indique el estado físico (gaseoso, líquido o sólido) de los elementos representativos del cuarto periodo (K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br) a 1 atm y 25°C.

8.48 Los puntos de ebullición del neón y del kriptón son –245.9°C y –152.9°C, respectivamente. Con estos datos calcule el punto de ebullición del argón.

Energía de ionización

Preguntas de repaso

8.49 Defina energía de ionización. En general las energías de ionización se miden cuando los átomos están en estado gaseoso. ¿Por qué? ¿Por qué la segunda energía de ionización siempre es mayor que la primera energía de ionización para cualquier elemento?

8.50 Dibuje un esquema de la tabla periódica y muestre las tendencias de la primera energía de ionización de los elementos en un grupo y en un periodo. ¿Qué tipo de elementos tiene las mayores energías de ionización y qué tipo de elementos tiene las menores energías de ionización?

Problemas

8.51 Utilice el tercer periodo de la tabla periódica como ejemplo para indicar el cambio en la primera energía de ionización de los elementos al avanzar de izquierda a derecha. Explique esta tendencia.

8.52 En general, la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un determinado periodo. Sin embar-

go, el aluminio tiene una energía de ionización menor que el magnesio. Explique por qué.

8.53 La primera y la segunda energías de ionización del K son 419 kJ/mol y 3 052 kJ/mol y las del Ca son 590 kJ/mol y 1 145 kJ/mol, respectivamente. Compare los valores y haga un comentario sobre las diferencias.

8.54 Dos átomos tienen las siguientes configuraciones electrónicas $1s^22s^22p^6$ y $1s^22s^22p^63s^1$. La primera energía de ionización de uno de ellos es 2 080 kJ/mol, y la del otro es 496 kJ/mol. Asigne cada uno de los valores de energía de ionización a cada una de las configuraciones electrónicas proporcionadas. Justifique la elección.

8.55 Un ion hidrogenoide es el que sólo contiene un electrón. La energía del electrón en un ion hidrogenoide está dada por



$$E_n = -(2.18\times10^{-18}\text{J})Z^2\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

donde n es el número cuántico principal y Z es el número atómico del elemento. Calcule la energía de ionización (en kJ/mol) del ion He^+.

8.56 El plasma es un estado de la materia que consiste en iones positivos gaseosos y electrones. En el estado de plasma, un átomo de mercurio puede perder sus 80 electrones y existir como Hg^{80+}. Utilice la ecuación del problema 8.55 y calcule la energía requerida para el último paso de ionización, es decir

$$Hg^{79+}(g) \longrightarrow Hg^{80+}(g) + e^-$$

Afinidad electrónica

Preguntas de repaso

8.57 *a*) Defina afinidad electrónica. *b*) Las mediciones de la afinidad electrónica se efectúan en átomos en estado gaseoso. ¿Por qué? *c*) La energía de ionización siempre es una cantidad positiva, mientras que la afinidad electrónica puede ser positiva o negativa. Explique por qué.

8.58 Explique las tendencias en la afinidad electrónica desde el aluminio hasta el cloro (véase tabla 8.3).

Problemas

8.59 Acomode los elementos de cada uno de los siguientes grupos en orden creciente según la afinidad electrónica más positiva: *a*) Li, Na, K; *b*) F, Cl, Br, I.

8.60 Especifique cuál de los siguientes elementos se esperaría que tuviera mayor afinidad electrónica: He, K, Co, S, Cl.

8.61 Considerando los valores de afinidad electrónica de los metales alcalinos, ¿sería posible que estos metales formaran un anión M^-, donde M representa un metal alcalino?

8.62 Explique por qué los metales alcalinos tienen mayor afinidad por los electrones que los metales alcalinotérreos.

Variación de las propiedades químicas de los elementos representativos

Preguntas de repaso

8.63 ¿Qué significa relaciones diagonales? Indique dos pares de elementos que presenten esta relación.

8.64 ¿Cuáles elementos tienen mayor probabilidad de formar óxidos ácidos? ¿Óxidos básicos? ¿Óxidos anfóteros?

Problemas

8.65 Utilice los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos como ejemplos para ilustrar cómo es posible predecir las propiedades químicas de los elementos sólo a partir de su configuración electrónica.

8.66 Con base en el conocimiento de la química de los metales alcalinos, intuya algunas de las propiedades químicas del francio, el último miembro del grupo.

8.67 Como grupo, los gases nobles son muy estables químicamente (sólo se conocen compuestos de Kr y de Xe). ¿Por qué?

8.68 ¿Por qué los elementos del grupo 1B son más estables que los elementos del grupo 1A a pesar de que ambos parecen tener la misma configuración electrónica externa, ns^1, donde n es el número cuántico principal del último nivel?

8.69 ¿Cómo cambian las propiedades de los óxidos al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de un periodo? ¿De arriba abajo dentro de un grupo específico?

8.70 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción entre cada uno de los siguientes óxidos y agua: *a*) Li_2O, *b*) CaO, *c*) SO_3.

8.71 Escriba las fórmulas y nombre los compuestos binarios de hidrógeno y los elementos del segundo periodo (del Li hasta el F). Describa cómo cambian las propiedades físicas y químicas de estos compuestos de izquierda a derecha a lo largo del periodo.

8.72 ¿Cuál óxido es más básico, MgO o BaO? ¿Por qué?

Problemas adicionales

8.73 Determine si cada una de las siguientes propiedades de los elementos representativos en general aumenta o disminuye *a*) de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y *b*) de arriba abajo dentro de un grupo: carácter metálico, tamaño atómico, energía de ionización, acidez de los óxidos.

8.74 Consulte la tabla periódica y nombre *a*) el elemento halógeno del cuarto periodo, *b*) un elemento semejante al fósforo con respecto a sus propiedades químicas, *c*) el metal más reactivo del quinto periodo, *d*) un elemento que tenga un número atómico menor que 20 y que sea semejante al estroncio.

8.75 Escriba las ecuaciones que representen los siguientes procesos:
a) La afinidad electrónica de S^-.
b) La tercera energía de ionización del titanio.
c) La afinidad electrónica de Mg^{2+}.
d) La energía de ionización de O^{2-}.

8.76 Acomode las siguientes especies isoelectrónicas en orden de *a*) radio iónico creciente y *b*) energía de ionización creciente: O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}.

8.77 Escriba la fórmula empírica (o molecular) de los compuestos que forman los elementos del tercer periodo (del sodio al cloro) con *a*) oxígeno molecular y *b*) cloro molecular. En cada caso, indique si se espera que el compuesto tenga carácter iónico o molecular.

8.78 El elemento M es un metal brillante y muy reactivo (punto de fusión 63°C); el elemento X es un no metal muy reactivo (punto de fusión −7.2°C). Reaccionan entre sí para formar

un compuesto de fórmula empírica MX, sólido incoloro, quebradizo que se funde a 734°C. Cuando se disuelve en agua o se encuentra fundido, la sustancia conduce la electricidad. Cuando se burbujea cloro gaseoso en una disolución acuosa que contiene MX, se produce un líquido café rojizo y se forman iones Cl^-. A partir de estas observaciones, identifique M y X. (Puede ser necesario consultar un manual de química para los valores de los puntos de fusión.)

8.79 Relacione cada uno de los elementos de la derecha con la descripción de la izquierda:

a) Líquido rojo oscuro	Calcio (Ca)
b) Gas incoloro que arde en oxígeno gaseoso	Oro (Au)
	Hidrógeno (H_2)
c) Metal reactivo que reacciona con el agua	Argón (Ar)
	Bromo (Br_2)
d) Metal brillante utilizado en joyería	
e) Gas totalmente inerte	

8.80 Acomode las siguientes especies en parejas isoelectrónicas: O^+, Ar, S^{2-}, Ne, Zn, Cs^+, N^{3-}, As^{3+}, N, Xe.

8.81 ¿En cuál de los siguientes conjuntos están escritas las especies en orden decreciente del tamaño de su radio? *a*) Be, Mg, Ba, *b*) N^{3-}, O^{2-}, F^-, *c*) Tl^{3+}, Tl^{2+}, Tl^+.

8.82 ¿Cuál de las siguientes propiedades muestra una clara variación periódica? *a*) primera energía de ionización, *b*) masa molar de los elementos, *c*) número de isótopos de un elemento, *d*) radio atómico.

8.83 Cuando se burbujea dióxido de carbono en una disolución clara de hidróxido de calcio, la disolución se vuelve lechosa. Escriba una ecuación para la reacción y explique cómo muestra esta reacción que el CO_2 es un óxido ácido.

8.84 A una persona se le proporcionan cuatro sustancias: un líquido rojo fumante, un sólido oscuro de apariencia metálica, un gas de color amarillo pálido y un gas de color verde que ataca al vidrio. Se le informa que dichas sustancias son los primeros cuatro miembros del grupo 7A, los halógenos. Nombre cada uno.

8.85 Mencione tres propiedades que indiquen la semejanza química de cada uno de los siguientes pares de elementos: *a*) sodio y potasio y *b*) cloro y bromo.

8.86 Mencione el nombre del elemento que forma compuestos, en las condiciones apropiadas, con todos los elementos de la tabla periódica excepto con He, Ne y Ar.

8.87 Explique por qué la primera afinidad electrónica del azufre es 200 kJ/mol pero la segunda afinidad electrónica es –649 kJ/mol.

8.88 El ion H^- y el átomo de He tienen dos electrones 1*s* cada uno. ¿Cuál de las dos especies es mayor? Explique.

8.89 Prediga los productos de cada uno de los siguientes óxidos con agua: Na_2O, BaO, CO_2, N_2O_5, P_4O_{10}, SO_3. Escriba una ecuación para cada reacción. Especifique si los óxidos son ácidos, básicos o anfóteros.

8.90 Prediga las fórmulas y los nombres de los óxidos de los elementos del segundo periodo (del Li al N). Identifique dichos óxidos como ácidos, básicos o anfóteros.

8.91 Establezca si cada uno de los siguientes elementos es un gas, un líquido o un sólido en condiciones atmosféricas. Establezca también si existen en forma elemental como átomos, como moléculas o como redes tridimensionales: Mg, Cl, Si, Kr, O, I, Hg, Br.

8.92 ¿Qué factores explican la naturaleza única del hidrógeno?

8.93 En una nave espacial o en un submarino, es necesario purificar el aire eliminando el dióxido de carbono exhalado. Escriba las ecuaciones para las reacciones entre el dióxido de carbono y *a*) óxido de litio (Li_2O), *b*) peróxido de sodio (Na_2O_2) y *c*) superóxido de potasio (KO_2).

8.94 La fórmula para calcular la energía de un electrón en un ion hidrogenoide se proporcionó en el problema 8.55. Esta ecuación no se aplica a los átomos polielectrónicos. Una forma de modificar la ecuación para átomos más complejos es reemplazando Z por $(Z - \sigma)$, donde Z es el número atómico y σ es una cantidad positiva adi-mensional llamada constante de apantallamiento. Considere el átomo de helio como ejemplo. El significado físico de σ es que representa la medida del efecto pantalla que ejercen entre sí los dos electrones 1*s*. Por lo que la cantidad $(Z - \sigma)$ se llama, apropiadamente, "carga nuclear efectiva". Calcule el valor de σ si la primera energía de ionización del helio es 3.94×10^{-18} J por átomo. (Para los cálculos ignore el signo negativo de la ecuación dada.)

8.95 ¿Por qué los valores de la afinidad electrónica para los gases nobles son negativos?

8.96 El radio atómico del K es 216 pm y el del K^+ es 133 pm. Calcule el porcentaje de disminución de volumen que ocurre cuando el K(*g*) se convierte en $K^+(g)$. [El volumen de una esfera es $(\frac{4}{3})\pi r^3$, donde *r* es el radio de la esfera.]

8.97 El radio atómico del F es 72 pm y el del F^- es 136 pm. Calcule el porcentaje de aumento de volumen que ocurre cuando el F(*g*) se convierte en $F^-(g)$. (Véase problema 8.96 para el volumen de una esfera.)

8.98 Para medir la energía de ionización de los átomos se emplea una técnica llamada espectroscopia fotoelectrónica. Al irradiar una muestra con luz UV, emite electrones de su capa de valencia. Se mide la energía cinética de los electrones emitidos. Como se conoce la energía del fotón UV y la energía cinética de los electrones emitidos, se puede escribir

$$h\nu = \text{IE} + \tfrac{1}{2}mu^2$$

donde ν es la frecuencia de la luz UV y *m* y *u* son la masa y la velocidad del electrón, respectivamente. En un experimento se encuentra que la energía cinética del electrón emitido por el potasio es de 5.34×10^{-19} J utilizando una fuente UV cuya longitud de onda es de 162 nm. Calcule la energía de ionización del potasio. ¿Cómo se puede asegurar que esta energía de ionización corresponde al electrón de la capa de valencia (es decir, al electrón atraído con menos fuerza)?

8.99 Consulte la sección "La química en acción" de la página 321 y responda las siguientes preguntas: *a*) ¿Por qué demoró tanto tiempo en descubrir el primer gas noble (el argón) sobre la Tierra? *b*) Una vez que se descubrió el argón, ¿por qué tomó relativamente poco tiempo el descubrimiento del resto de los gases nobles? *c*) ¿Por qué no se aisló el helio en la destilación fraccionada del aire líquido?

8.100 La energía necesaria para el siguiente proceso es 1.96×10^4 kJ/mol:



$$Li(g) \longrightarrow Li^{3+}(g) + 3e^-$$

Si la primera energía de ionización del litio es 520 kJ/mol, calcule la segunda energía de ionización para el litio, es decir, la energía que se requiere para el proceso



$$Li^+(g) \longrightarrow Li^{2+}(g) + e^-$$

(*Sugerencia*: Necesita la ecuación del problema 8.55.)

8.101 Un elemento X reacciona con hidrógeno gaseoso a 200°C para formar el compuesto Y. Cuando Y se calienta a mayor temperatura, se descompone en el elemento X e hidrógeno gaseoso en una relación de 559 mL de H_2 (medidos a TPE) por 1.00 g de X que reaccionó. X también se combina con cloro para formar un compuesto Z, que contiene 63.89% de cloro en masa. Deduzca la identidad de X.

8.102 Una estudiante recibe muestras de tres elementos, X, Y y Z, que podrían ser un metal alcalino, un miembro del grupo 4A y un miembro del grupo 5A. Hace las siguientes observaciones: el elemento X tiene brillo metálico y conduce la electricidad. Reacciona lentamente con ácido clorhídrico para producir hidrógeno gaseoso. El elemento Y es un sólido amarillo pálido que no conduce la electricidad. El elemento Z tiene brillo metálico y conduce la electricidad. Cuando se expone al aire lentamente forma un polvo blanco. Una disolución acuosa del polvo blanco es básica. ¿Qué se puede concluir con respecto a los elementos a partir de estas observaciones?

8.103 Utilizando los siguientes datos de puntos de ebullición y el procedimiento de la sección de "La química en acción" de la página 304, calcule el punto de ebullición del francio:

metal	Li	Na	K	Rb	Cs
punto de ebullición (°C)	1 347	882.9	774	688	678.4

8.104 ¿Cuál es la afinidad electrónica del ion Na^+?

8.105 Las energías de ionización del sodio (en kJ/mol), desde la primera hasta la undécima, son 495.9, 4 560, 6 900, 9 540, 13 400, 16 600, 20 120, 25 490, 28 930, 141 360, 170 000. Elabore un gráfico del logaritmo de la energía de ionización (eje *y*) contra número de ionización (eje *x*); por ejemplo, log 495.9 se relaciona con 1 (que se identifica como I_1, la primera energía de ionización), log 4 560 se relaciona con 2 (identificado como I_2, la segunda energía de ionización) y así sucesivamente. *a*) Relacione desde I_1 hasta I_{11} con los electrones de los orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p* y 3*s*. *b*) ¿Qué se concluye acerca de los niveles electrónicos a partir de los altibajos de la curva?

8.106 Experimentalmente, la afinidad electrónica de un elemento se determina al utilizar un rayo láser para ionizar el anión de un elemento en estado gaseoso:



$$X^-(g) + h\nu \longrightarrow X(g) + e^-$$

Consulte la tabla 8.3 y calcule la longitud de onda del fotón (en nanómetros) que corresponde a la afinidad electrónica del cloro. ¿A qué región del espectro electromagnético pertenece esta longitud de onda?

8.107 Explique, en términos de sus configuraciones electrónicas, por qué se oxida más fácilmente Fe^{2+} a Fe^{3+} que Mn^{2+} a Mn^{3+}.

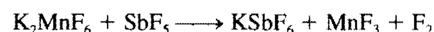
8.108 La entalpía estándar de atomización de un elemento es la energía necesaria para convertir un mol de un elemento en su forma más estable a 25°C en un mol de gas monoatómico. Sabiendo que la entalpía estándar de atomización del sodio es 108.4 kJ/mol, calcule la energía requerida, en kilojoules, para convertir un mol de sodio metálico a 25°C en un mol de iones Na^+ en estado gaseoso.

8.109 Escriba las fórmulas y los nombres de los hidruros de los siguientes elementos del segundo periodo: Li, C, N, O, F. Prediga sus reacciones con agua.

8.110 Con base en el conocimiento de la configuración electrónica del titanio, establezca cuál de los siguientes compuestos es improbable que exista: K_3TiF_6, $K_2Ti_2O_5$, $TiCl_3$, K_2TiO_4, K_2TiF_6.

8.111 Mencione un elemento del grupo 1A o del grupo 2A que sea un constituyente importante de las siguientes sustancias: *a*) remedio contra la acidez estomacal, *b*) enfriador para reactores nucleares, *c*) sal de Epsom, *d*) polvo para hornear, *e*) pólvora, *f*) una aleación ligera, *g*) fertilizante que también neutraliza la lluvia ácida, *h*) cemento e *i*) arena para caminos con hielo. Quizá sea necesario pedir al profesor información adicional relacionada con algunos puntos.

8.112 En las reacciones de desplazamiento de los halógenos, se puede generar un halógeno oxidando sus aniones con un halógeno situado arriba de él en la tabla periódica. Esto significa que no hay manera de preparar flúor elemental, ya que es el primer miembro del grupo 7A. En realidad, durante muchos años, la forma de preparar flúor elemental era oxidando los iones F^- por medios elec-trolíticos. Más tarde, en 1986, un químico publicó que al hacer reaccionar hexafluoromanganato(IV) de potasio (K_2MnF_6) con pentafluoruro de antimonio (SbF_5) a 150°C, logró generar flúor elemental. Balancee la siguiente ecuación que representa la reacción:



$$K_2MnF_6 + SbF_5 \longrightarrow KSbF_6 + MnF_3 + F_2$$

8.113 Escriba una ecuación balanceada para la preparación de *a*) oxígeno molecular, *b*) amoniaco, *c*) dióxido de carbono, *d*) hidrógeno molecular, *e*) óxido de calcio. Indique el estado físico de reactivos y de productos en cada ecuación.

8.114 Escriba las fórmulas químicas de los óxidos del nitrógeno, con los siguientes números de oxidación: +1, +2, +3, +4, +5. (*Sugerencia*: hay *dos* óxidos del nitrógeno con número de oxidación +4.)

8.115 La mayoría de los iones de los metales de transición tiene color. Por ejemplo, una disolución de $CuSO_4$ es azul. ¿Cómo se puede demostrar que el color azul se debe a los iones Cu^{2+} hidratados y no a los iones SO_4^{2-}?

8.116 En general, el radio atómico y la energía de ionización tienen tendencias periódicas opuestas. ¿Por qué?

8.117 Explique por qué la afinidad electrónica del nitrógeno es cercana a cero mientras que, por otra parte, los elementos carbono y oxígeno tienen afinidades electrónicas positivas.

8.118 Considere los halógenos cloro, bromo y yodo. Los puntos de fusión y de ebullición del cloro son −101.0 y −34.6°C

mientras que los del yodo son 113.5 y 184.4°C, respectivamente. Por tanto, el cloro es un gas y el yodo es un sólido en condiciones ambientales. Calcule los puntos de fusión y de ebullición del bromo. Compare estos valores con los que se encuentran en un manual de química.

8.119 Mientras es posible determinar la segunda, tercera y energías de ionización superiores de un elemento, por lo general no es posible determinar las afinidades electrónicas. Explique por qué.

8.120 El único compuesto que se conoce del radón es el fluoruro de radón RnF. Una razón que explica la dificultad de estudiar la química radón es que todos sus isótopos son radiactivos y por tanto es peligroso manipularlos. ¿Podría sugerir otra razón de por qué son tan poco conocidos los compuestos del radón? (*Sugerencia*: Los procesos de desintegración radiactiva son exotérmicos.)

8.121 Se conoce muy poco acerca de la química del astato, el último miembro del grupo 7A. Describa las características físicas que se esperaría que tuviera este halógeno. Prediga los productos de la reacción entre el astaturo de sodio (NaAt) y el ácido sulfúrico. (*Sugerencia*: el ácido sulfúrico es un agente oxidante.)

8.122 Como se estudió en el capítulo, la masa atómica del argón es mayor que la del potasio. Esta observación generó un problema en los inicios del desarrollo de la tabla periódica porque significaba que el argón debía colocarse después que el potasio. *a*) ¿Cómo se resolvió esta dificultad? *b*) A partir de los siguientes datos, calcule la masa atómica promedio para el argón y para el potasio: Ar-36 (35.9675 uma; 0.337%), Ar-38 (37.9627 uma; 0.063%), Ar-40 (39.9624 uma; 99.60%); K-39 (38.9637 uma; 93.258%), K-40 (39.9640 uma; 0.0117%), K-41 (40.9618 uma; 6.730%).

8.123 Calcule la longitud de onda máxima de la luz (en nanómetros) que se requiere para ionizar un solo átomo de sodio.

8.124 Prediga el número atómico y la configuración electrónica fundamental del siguiente miembro de los metales alcalinos, después del francio.

8.125 ¿Por qué los elementos que tienen altas energías de ionización también tienen afinidades electrónicas más positivas? ¿Cuál grupo de elementos representa una excepción a esta generalización?

8.126 Las cuatro primeras energías de ionización de un elemento son aproximadamente 738 kJ/mol, 1 450 kJ/mol, 7.7×10^3 kJ/mol y 1.1×10^4 kJ/mol. ¿A cuál grupo periódico pertenece este elemento? ¿Por qué?

8.127 Algunos químicos creen que el helio debería llamarse "helón". ¿Por qué? ¿Qué sugiere la terminación (-io) de helio?

8.128 *a*) La fórmula del hidrocarburo más sencillo es CH_4 (metano). Prediga las fórmulas de los compuestos más sencillos formados entre el hidrógeno y los siguientes elementos: silicio, germanio, estaño y plomo. *b*) El hidruro de sodio (NaH) es un compuesto iónico. ¿Se esperaría que el hidruro de rubidio (RbH) fuera más o menos iónico que el NaH? *c*) Prediga la reacción entre el radio (Ra) y el agua. *d*) Cuando se expone al aire, el aluminio forma una cubierta de un óxido tenaz (Al_2O_3) que protege al metal de la corrosión. ¿Cuál metal del grupo 2A se esperaría que mostrara propiedades semejantes? ¿Por qué?

8.129 Relacione los elementos de la derecha con las descripciones de la izquierda:

a) Gas amarillo pálido que reacciona con el agua.	Nitrógeno (N_2)
b) Metal suave que reacciona con agua para producir hidrógeno.	Boro (B)
c) Metaloide de consistencia dura y que tiene un punto de fusión elevado.	Aluminio (Al)
d) Gas incoloro e inodoro.	Flúor (F_2)
e) Metal más reactivo que el hierro, pero no sufre corrosión en el aire.	Sodio (Na)

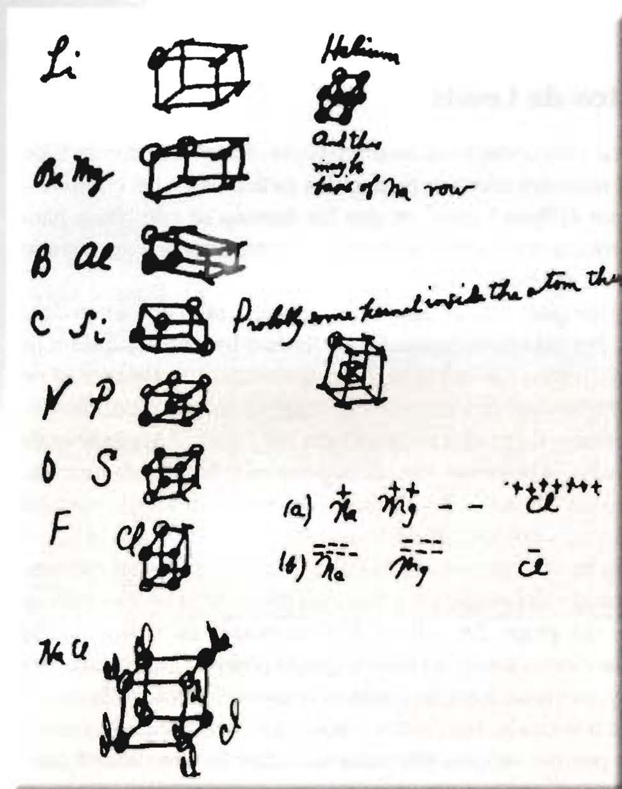
8.130 Escriba sobre la importancia de la tabla periódica. Haga énfasis en la importancia de la posición de un elemento en la tabla y cómo se relaciona la posición con las propiedades físicas y químicas del elemento.

Respuestas a los ejercicios

8.1 *a*) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$, *b*) es un elemento representativo, *c*) diamagnético. **8.2** Li > Be > C. **8.3** *a*) Li^+, *b*) Au^{3+}, *c*) N^{3-}. **8.4** *a*) N, *b*) Mg. **8.5** No. **8.6** *a*) anfótero, *b*) ácido, *c*) básico.

CAPÍTULO 9

Enlace químico I: conceptos básicos



Lewis hizo el primer boceto de su idea sobre la regla del octeto en el reverso de un sobre.

Introducción

¿Por qué reaccionan los átomos de los distintos elementos? ¿Cuáles son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas y a los iones en los compuestos iónicos? ¿Qué formas adoptan? Éstas son algunas de las preguntas que se formularán en este capítulo y en el siguiente. Empezaremos por analizar dos tipos de enlaces —iónico y covalente— y las fuerzas que los estabilizan.

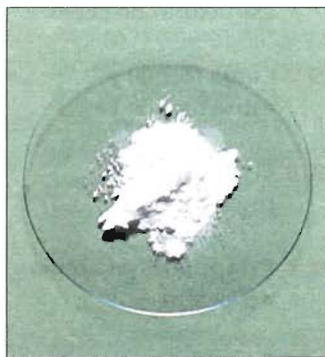
9.1 Símbolos de puntos de Lewis

El desarrollo de la tabla periódica y el concepto de configuración electrónica dieron a los químicos los fundamentos para entender cómo se forman las moléculas y los compuestos. La explicación propuesta por Gilbert Lewis[1] es que los átomos se combinan para alcanzar una configuración electrónica más estable. La estabilidad máxima se logra cuando un átomo es isoelectrónico con un gas noble.

Cuando los átomos interactúan para formar un enlace químico, sólo entran en contacto sus regiones más externas. Por esta razón, cuando se estudian los enlaces químicos se consideran sobre todo los electrones de valencia. Para reconocer los electrones de valencia y asegurarse que el número total de electrones no cambia en una reacción química, los químicos utilizan el sistema de puntos desarrollado por Lewis. Un ***símbolo de puntos de Lewis*** *consta del símbolo del elemento y un punto por cada electrón de valencia de un átomo del elemento.* La figura 9.1 indica los símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. Observe que, con excepción del helio, el número de electrones de valencia de cada átomo es igual al número de grupo del elemento. Por ejemplo, el Li es un elemento del grupo 1A y tiene un punto para un electrón de valencia; el Be es un elemento del grupo 2A y tiene dos electrones de valencia (dos puntos), y así sucesivamente. Los elementos de un mismo grupo poseen configuraciones electrónicas externas similares y, en consecuencia, también se asemejan los símbolos de puntos de Lewis. Los metales de transición, lantánidos y actínidos, tienen capas internas incompletas y en general no es posible escribir símbolos sencillos de puntos de Lewis para ellos.

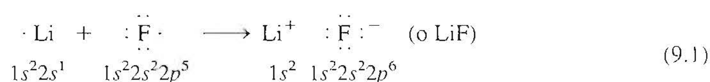
En este capítulo se aprenderá a utilizar las configuraciones electrónicas y la tabla periódica para predecir qué tipo de enlaces formarán los átomos, así como el número de enlaces de un átomo que se pueden construir de un elemento particular y qué tan estable es el producto.

9.2 El enlace iónico



Fluoruro de litio. La producción industrial de LiF (como la de la mayoría de los compuestos iónicos), se obtiene purificando los minerales que lo contienen.

En el capítulo 8 se vio que los átomos de los elementos con bajas energías de ionización tienden a formar cationes; en cambio, los que tienen alta afinidad electrónica tienden a formar aniones. Los metales alcalinos y alcalinotérreos tienen más probabilidad de formar cationes en los compuestos iónicos, y son los halógenos y el oxígeno los más aptos para formar aniones. En consecuencia, la composición de una gran variedad de compuestos iónicos resulta de la combinación de un metal del grupo 1A o 2A y un halógeno u oxígeno. *La fuerza electrostática que une a los iones en un compuesto iónico se denomina* ***enlace iónico***. Por ejemplo, la reacción entre litio y flúor produce fluoruro de litio, un polvo blanco venenoso que se usa para disminuir el punto de fusión de la soldadura y en la fabricación de cerámica. La configuración electrónica del litio es $1s^2\,2s^1$ y la del flúor es $1s^2\,2s^2\,2p^5$. Cuando estos átomos entran en contacto, el electrón de valencia $2s^1$ del litio se transfiere al átomo de flúor. Al usar los símbolos de puntos de Lewis, la reacción se representa como:



$$\underset{1s^22s^1}{\cdot\text{Li}} + \underset{1s^22s^22p^5}{:\ddot{\underset{..}{\text{F}}}\cdot} \longrightarrow \underset{1s^2}{\text{Li}^+} \quad \underset{1s^22s^22p^6}{:\ddot{\underset{..}{\text{F}}}:^-} \quad (\text{o LiF}) \qquad (9.1)$$

Por conveniencia, imagine que esta reacción sucede en dos pasos. Primero se ioniza el litio:

[1] Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Este químico estadunidense hizo muchas contribuciones importantes en las áreas del enlace químico, la termodinámica, los ácidos y bases y la espectroscopia. A pesar de la relevancia de su trabajo, Lewis no fue compensado con el Premio Nobel de Química.

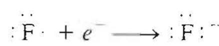
1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
·H																	He:
·Li	·Be·											·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	:Ne:
·Na	·Mg·											·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	:Ar:
·K	·Ca·											·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	:Br·	:Kr:
·Rb	·Sr·											·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	:I·	:Xe:
·Cs	·Ba·											·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	:At·	Rn:
·Fr	·Ra·																

FIGURA 9.1 *Símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. El número de puntos desapareados representa el número de enlaces que puede formar un átomo del elemento en un compuesto.*



$$\cdot\mathrm{Li} \longrightarrow \mathrm{Li}^+ + e^-$$

y en seguida el flúor acepta un electrón:



$$:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:^-$$

Luego, suponga que los dos iones separados se enlazan para formar la unidad de LiF:



$$\mathrm{Li}^+ + :\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:^- \longrightarrow \mathrm{Li}^+:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:^-$$

Observe que la suma de estas tres reacciones es:



$$\cdot\mathrm{Li} + :\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}\cdot \longrightarrow \mathrm{Li}^+:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:^-$$

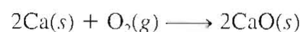
Las fórmulas empíricas de los compuestos iónicos suelen escribirse sin indicar sus cargas. Los signos + y − empleados aquí, sirven para enfatizar la transferencia de electrones.

la cual es la misma que la ecuación (9.1). El enlace iónico en el LiF es la atracción electrostática entre el ion litio con carga positiva y el ion fluoruro con carga negativa. A su vez, el compuesto es eléctricamente neutro.

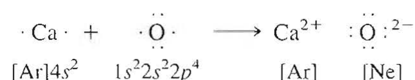
Numerosas reacciones comunes llevan a la formación de enlaces iónicos. Por ejemplo, la combustión de calcio en oxígeno produce óxido de calcio:

$$2\mathrm{Ca}(s) + \mathrm{O}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{CaO}(s)$$

Suponga que la molécula diatómica de oxígeno O_2 se separa primero en átomos de oxígeno (las características energéticas de este paso se estudiarán después). Si esta reacción se representa con los símbolos de Lewis quedaría:



$$\cdot\mathrm{Ca}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}\cdot \longrightarrow \mathrm{Ca}^{2+} \quad :\ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}:^{2-}$$



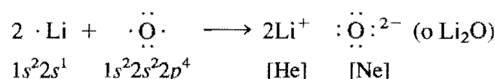
$$[\mathrm{Ar}]4s^2 \quad 1s^22s^22p^4 \qquad [\mathrm{Ar}] \quad [\mathrm{Ne}]$$

Hay una transferencia de dos electrones del átomo de calcio al átomo de oxígeno. Advierta que el ion calcio (Ca^{2+}) tiene la configuración electrónica del argón, el ion óxido (O^{2-}) es isoelectrónico con el neón y el compuesto (CaO) es eléctricamente neutro.

En muchos casos, el catión y el anión de un compuesto no llevan la misma carga. Por ejemplo, cuando el litio se quema en aire y forma óxido de litio (Li_2O), la ecuación balanceada de la reacción es

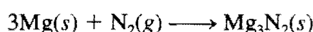


Al usar los símbolos de puntos de Lewis se escribiría así:

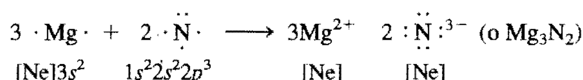


En este proceso, el átomo de oxígeno recibe dos electrones (uno de cada átomo de litio) para formar el ion óxido. El ion litio Li^+ es isoelectrónico con el helio.

Cuando el magnesio reacciona con el nitrógeno a temperatura elevada, un compuesto sólido blanco, se forma el nitruro de magnesio (Mg_3N_2):



o



En la reacción hay una transferencia de seis electrones (dos de cada átomo de magnesio) a dos átomos de nitrógeno. Los iones magnesio (Mg^{2+}) y nitruro (N^{3-}) formados son isoelectrónicos con el neón. Como hay tres iones +2 y dos iones –3, las cargas se igualan y el compuesto es eléctricamente neutro.

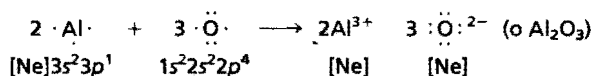
En el ejemplo siguiente se aplican los símbolos de puntos de Lewis para estudiar la formación de un compuesto iónico.

EJEMPLO 9.1 Utilice los símbolos de puntos de Lewis para explicar la formación del óxido de aluminio (Al_2O_3).

Razonamiento y solución La regla de electroneutralidad se emplea como guía para escribir las fórmulas de los compuestos iónicos. De acuerdo con la figura 9.1, los símbolos de puntos de Lewis para Al y O son:



Debido a que el aluminio tiende a formar el catión (Al^{3+}) y el oxígeno el anión (O^{2-}) en el compuesto iónico, la transferencia de electrones es del Al al O. Cada átomo de Al tiene tres electrones de valencia y cada átomo de O necesita dos electrones para formar el ion O^{2-}, el cual es isoelectrónico con el neón. Así, la razón de neutralización más simple entre Al^{3+} y O^{2-} es 2:3; dos iones Al^{3+} tienen una carga total de +6, y tres iones O^{2-} suman una carga total de –6. Por tanto, la fórmula empírica del óxido de aluminio es Al_2O_3, y la reacción es



Comentario Verifique que el número de electrones de valencia (número de puntos) sea igual en ambos lados de la ecuación (24).

Problemas similares: 9.17, 9.18.

Ejercicio Utilice los símbolos de puntos de Lewis para representar la reacción que forma hidruro de bario.

9.3 Energía reticular de los compuestos iónicos

Con los valores de energía de ionización y de afinidad electrónica de los elementos es posible predecir qué elementos forman compuestos iónicos, pero, ¿cómo se evalúa la estabilidad de un compuesto iónico? La energía de ionización y la afinidad electrónica están definidas para procesos que ocurren en fase gaseosa, aunque todos los compuestos iónicos son sólidos a 1 atm y 25°C. El estado sólido es una condición muy distinta porque cada catión se rodea de un número específico de aniones y viceversa. En consecuencia, la estabilidad global del compuesto iónico sólido depende de las interacciones de todos los iones y no sólo de la interacción de un catión con un anión. Una medida cuantitativa de la estabilidad de cualquier sólido iónico es su ***energía reticular***, que se define *como la energía necesaria para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso.*

Ciclo de Born-Haber para determinar energías reticulares

No es posible medir la energía reticular directamente. Sin embargo, si se conoce la estructura y la composición de un compuesto iónico, es factible calcular su energía reticular aplicando la ***ley de Coulomb***,[2] la cual establece que *la energía potencial (E) entre dos iones es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional a la distancia que los separa.* Para los iones individuales de Li^+ y F^- separados por una distancia r, la energía potencial del sistema está dada por

$$\begin{aligned} E &\propto \frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r} \\ &= k\frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r} \end{aligned} \tag{9.2}$$

donde Q_{Li^+} y Q_{F^-} son las cargas de los iones Li^+ y F^- y k es una constante de proporcionalidad. Dado que Q_{Li^+} es positiva y Q_{F^-} es negativa, E es una cantidad negativa, y la formación de un enlace iónico entre Li^+ y F^- es un proceso exotérmico. En consecuencia, para invertir el proceso se debe aportar energía (es decir, la energía reticular del LiF es positiva); por tanto, el par de iones Li^+ y F^- enlazados es más estable que los iones separados.

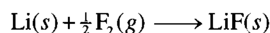
También es viable determinar la energía reticular indirectamente si se supone que un compuesto iónico se forma en varias etapas. Este procedimiento se conoce como ***ciclo de Born-Haber***, el cual *relaciona las energías reticulares de los compuestos iónicos con las energías de ionización, afinidad electrónica y otras propiedades atómicas y moleculares.* Este método se basa en la ley de Hess y fue desarrollado por Max Born[3] y Fritz Haber[4] (véase sección 6.5). El ciclo de Born-Haber define las distintas etapas que preceden a la formación de un sólido iónico. En la siguiente reacción se muestra su aplicación para encontrar la energía reticular del fluoruro de litio.

[2] Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Este físico francés hizo investigaciones en la electricidad y el magnetismo; además, aplicó la ley de Newton del cuadrado inverso a la electricidad. Coulomb también inventó una balanza de torsión.

[3] Max Born (1882-1970). Born, un físico alemán, fue uno de los fundadores de la física moderna. Su trabajo abarcó una amplia gama de temas. Recibió el Premio Nobel de Física en 1954 por su interpretación de la función de onda de las partículas.

[4] Fritz Haber (1868-1934). El proceso de Haber, inventado por este químico alemán para sintetizar amoniaco a partir de nitrógeno atmosférico, dotó a Alemania de reservas de nitrato para producir explosivos durante la Primera Guerra Mundial. También trabajó en los gases de guerra. Haber recibió el Premio Nobel de Química en 1918.

Examine la reacción entre el litio y el flúor:



$$Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow LiF(s)$$

El cambio de entalpía estándar para esta reacción es de –594.1 kJ. (Dado que los reactivos y productos están en sus estados estándares, es decir, a 1 atm, el cambio de entalpía es también la entalpía estándar de formación del LiF.) Al recordar que la suma de los cambios de entalpía de las etapas es igual al cambio de entalpía de la reacción global (–594.1 kJ), es posible seguir la formación del LiF a partir de sus elementos a través de cinco etapas. Tal vez el proceso no suceda exactamente de esta forma, pero, junto con la ley de Hess, esta ruta permite analizar los cambios de energía en la formación del compuesto iónico.

1. Conversión del litio sólido a vapor (la conversión directa de un sólido a un gas se denomina sublimación):



$$Li(s) \longrightarrow Li(g) \qquad \Delta H_1^\circ = 155.2 \text{ kJ}$$

La energía de sublimación del litio es de 155.2 kJ/mol.

Los átomos de F se unen por medio de enlaces covalentes en la molécula de F_2. La energía necesaria para romper este enlace se conoce como energía de enlace (sección 9.10).

2. Disociación de $\frac{1}{2}$ mol de F_2 gaseoso en átomos de F gaseosos



$$\tfrac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g) \qquad \Delta H_2^\circ = 75.3 \text{ kJ}$$

Para romper los enlaces en 1 mol de moléculas de F_2 se necesita una energía de 150.6 kJ. Como aquí se rompen los enlaces en medio mol de F_2, el cambio de entalpía es 150.6/2, o 75.3 kJ.

3. Ionización de 1 mol de átomos de Li gaseoso (véase tabla 8.3):



$$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^- \qquad \Delta H_3^\circ = 520 \text{ kJ}$$

Esta etapa corresponde a la primera ionización del litio.

4. Adición de 1 mol de electrones a 1 mol de átomos de F gaseoso. Como se analizó en la página 308, el cambio de energía para este proceso es justo lo contrario de la afinidad electrónica (véase tabla 8.3):



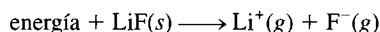
$$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g) \qquad \Delta H_4^\circ = -328 \text{ kJ}$$

5. Combinación de 1 mol de Li^+ y 1 mol de F^- para formar 1 mol de LiF sólido:



$$Li^+(g) + F^-(g) \longrightarrow LiF(s) \qquad \Delta H_5^\circ = ?$$

La etapa inversa del paso 5,



$$\text{energía} + LiF(s) \longrightarrow Li^+(g) + F^-(g)$$

define la energía reticular del LiF. Así, la energía reticular debe tener la misma magnitud que ΔH_5° pero de signo contrario. Aunque no se determina ΔH_5° directamente, se calcula su valor con el siguiente procedimiento:

1.	$Li(s) \longrightarrow Li(g)$	$\Delta H_1^\circ = 155.2$ kJ
2.	$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$	$\Delta H_2^\circ = 75.3$ kJ
3.	$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$	$\Delta H_3^\circ = 520$ kJ
4.	$F(g)\ 1\ e^- \longrightarrow F^-(g)$	$\Delta H_4^\circ = -328$ kJ
5.	$Li^+(g) + F^-(g) \longrightarrow LiF(s)$	$\Delta H_5^\circ = ?$
	$Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow LiF(s)$	$\Delta H^\circ_{global} = -594.1$ kJ

De acuerdo con la ley de Hess, se escribe

$$\Delta H^\circ_{global} = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

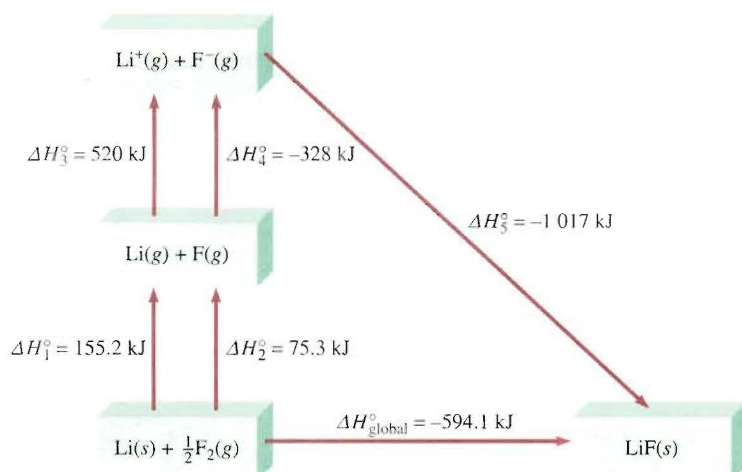


FIGURA 9.2 *El ciclo de Born-Haber para formar LiF sólido.*

o

$$-594.1 \text{ kJ} = 155.2 \text{ kJ} + 75.3 \text{ kJ} + 520 \text{ kJ} - 328 \text{ kJ} + \Delta H_5^\circ$$

por tanto

$$\Delta H_5^\circ = -1\,017 \text{ kJ}$$

y la energía reticular del LiF es +1 017 kJ/mol.

La figura 9.2 sintetiza el ciclo de Born-Haber para el LiF. En los pasos 1, 2 y 3 es necesario aportar energía; mientras que los pasos 4 y 5 liberan energía. Dado que ΔH_5° es una cantidad negativa grande, la energía reticular del LiF es una cantidad positiva grande, lo cual explica la estabilidad de este sólido. Cuanto mayor sea la energía reticular, más estable será el compuesto iónico. Conviene tener presente que la energía reticular *siempre* es una cantidad positiva porque la separación de los iones de un sólido en sus iones en fase gaseosa es, por la ley de Coulomb, un proceso endotérmico.

La tabla 9.1 incluye las energías reticulares y los puntos de fusión de algunos compuestos iónicos comunes. Existe cierta correlación entre la energía reticular y el punto de fusión. Cuanto mayor es la energía reticular, más estable es el sólido y los iones se enlazan con más fuerza. Por ello, se requiere más energía para fundir dicho sólido y su punto de fusión será mayor que el de un sólido que tenga menor energía reticular. Advierta que el $MgCl_2$, Na_2O y MgO tienen energías reticulares excepcionalmente altas. El primero de estos compuestos iónicos posee un catión con dos cargas (Mg^{2+}) y el segundo un anión con dos cargas (O^{2-}); en el tercero hay una interacción entre dos especies con carga doble (Mg^{2+} y O^{2-}). Las atracciones coulómbicas entre dos especies con carga doble, o entre un ion con dos cargas y un ion con una carga, son mucho más fuertes que las atracciones entre aniones y cationes de una sola carga.

Energía reticular y fórmulas de los compuestos iónicos

La energía reticular es una medida de la estabilidad de los compuestos iónicos, de modo que su magnitud puede ayudar a explicar las fórmulas de tales compuestos. Se ha visto que la energía de ionización de un elemento aumenta muy rápido conforme se liberan los electrones de sus átomos. Por ejemplo, la primera energía de ionización del magnesio es de 738 kJ/mol, y la segunda energía de ionización es de 1 450 kJ/mol, casi el doble de la primera. Se podría preguntar, desde el punto de vista energético, ¿por qué el magnesio no prefiere formar iones monopositivos en sus compuestos? ¿Por qué el cloruro de magnesio no tiene la fórmula MgCl (que contiene el ion Mg^+) en lugar de $MgCl_2$ (que

Tabla 9.1 Energías reticulares y puntos de fusión de algunos halogenuros y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos

Compuesto	Energía reticular (kJ/mol)	Punto de fusión (°C)
LiF	1 017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
$MgCl_2$	2 527	714
Na_2O	2 570	Sub*
MgO	3 890	2 800

** El Na_2O sublima a 1 275°C.*

contiene el ion Mg^{2+})? Por supuesto, el ion Mg^{2+} tiene la configuración de gas noble [Ne], que representa estabilidad por sus capas totalmente llenas, pero la estabilidad así ganada no supera la energía necesaria para quitarle un electrón al ion Mg^+. La causa de que la fórmula sea $MgCl_2$ se debe a la estabilidad adicional ganada al formarse el cloruro de magnesio sólido. La energía reticular del $MgCl_2$ es de 2 527 kJ/mol, más que suficiente para compensar la energía necesaria para quitar los primeros dos electrones de un átomo de Mg (738 kJ/mol + 1 450 kJ/mol = 2 188 kJ/mol).

¿Qué sucede con el cloruro de sodio? ¿Por qué su fórmula es NaCl y no $NaCl_2$ (que contiene el ion Na^{2+})? Aunque el Na^{2+} no posee la configuración electrónica de un gas noble se esperaría que el compuesto fuera $NaCl_2$ ya que el Na^{2+} tiene más carga y, por tanto, el hipotético $NaCl_2$ podría tener mayor energía reticular. De nuevo, la respuesta se halla en el balance entre el suministro de energía (es decir, las energías de ionización) y la estabilidad ganada con la formación del sólido. La suma de las dos primeras energías de ionización del sodio es

$$496 \text{ kJ/mol} + 4\,560 \text{ kJ/mol} = 5\,056 \text{ kJ/mol}$$

El compuesto $NaCl_2$ no existe, pero si suponemos que su energía reticular es de 2 527 kJ/mol (la misma que para el $MgCl_2$), se observa que la energía producida sería demasiado pequeña para compensar la energía que demanda formar el ion Na^{2+}.

Lo que se ha dicho respecto de los cationes también se aplica a los aniones. En la sección 8.5 se advierte que la afinidad electrónica del oxígeno es de 141 kJ/mol, lo cual significa que el proceso siguiente libera energía (y por tanto es favorable):



$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

Como se podría esperar, añadir otro electrón al ion O^-



$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

es desfavorable porque aumenta la repulsión electrostática; de hecho, la afinidad electrónica del O^- es negativa. Aun así, existen los compuestos que contienen el ion óxido

La química en acción

El cloruro de sodio: un compuesto iónico común e importante

Todos estamos familiarizados con el cloruro de sodio como sal de mesa. Es un compuesto iónico típico, un sólido quebradizo con punto de fusión alto (801°C) que conduce la electricidad en el estado fundido y en solución acuosa. La estructura del NaCl sólido se indica en la figura 2.13.



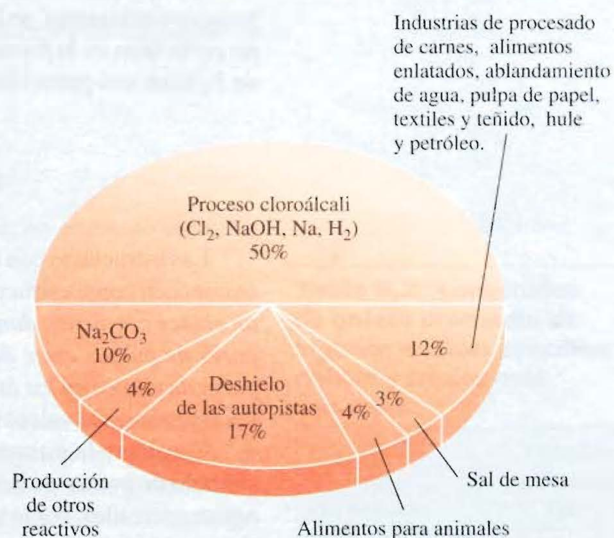
Mina subterránea de sal de roca.



Obtención de cloruro de sodio por evaporación solar.

La sal de roca es una de las fuentes de cloruro de sodio y se encuentra en depósitos subterráneos que suelen alcanzar varios cientos de metros de espesor. El cloruro de sodio se obtiene también de agua de mar o de la salmuera (una solución concentrada de NaCl) por evaporación solar. Además, se encuentra en la naturaleza en el mineral llamado *halita*.

El cloruro de sodio se utiliza más que cualquier otro material en la manufactura de compuestos químicos inorgánicos. El consumo mundial de esta sustancia es de unos 150 millones de toneladas anuales. El cloruro de sodio se utiliza sobre todo en la producción de otros compuestos químicos inorgánicos, como cloro gaseoso, hidróxido de sodio, sodio metálico, hidrógeno gaseoso y carbonato de sodio. También se emplea para fundir hielo y nieve en autopistas y caminos. Sin embargo, como el cloruro de sodio es dañino para la vida vegetal y promueve la corrosión de los automóviles, emplearlo para este fin se considera un riesgo para el ambiente.



Usos del cloruro de sodio.

(O^{2-}) y son muy estables; en cambio, no se conocen compuestos que contengan el ion O^-. De nuevo, la alta energía reticular debida a la presencia de iones O^{2-} en compuestos como Na_2O y MgO supera con mucho la energía necesaria para formar el ion O^{2-}.

9.4 El enlace covalente

Aunque el concepto de molécula se remonta al siglo XVII, no fue sino a principios del siglo XX que los químicos empezaron a comprender cómo y por qué se forman las mo-


Enlace covalente frente al enlace iónico

léculas. El primer avance importante en este sentido surgió con la proposición de Gilbert Lewis de que la formación de un enlace químico implica que los átomos compartan electrones. Lewis describió la formación de un enlace químico en el hidrógeno como:



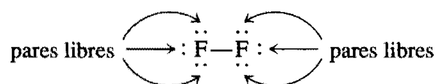
Este tipo de apareamiento de electrones es un ejemplo de ***enlace covalente***, un *enlace en el que dos electrones son compartidos por dos átomos*. Los ***compuestos covalentes*** *son aquellos que sólo contienen enlaces covalentes*. Para simplificar, el par de electrones compartidos se representa a menudo como una sola línea. Así, el enlace covalente de la molécula de hidrógeno se escribe como H—H. En el enlace covalente, cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos a los dos átomos en la molécula de H_2 y es la responsable de la formación de enlaces covalentes en otras moléculas.

Esta discusión se aplica sólo a los elementos representativos. Recuerde que en estos elementos, el número de electrones de valencia es igual al número de grupo (grupos 1A-7A).

En los enlaces covalentes entre átomos polielectrónicos sólo participan los electrones de valencia. Considere por ejemplo la molécula de flúor, F_2. La configuración electrónica del F es $1s^22s^22p^5$. Los electrones $1s$ son de baja energía y pasan la mayor parte del tiempo cerca del núcleo, por lo que no participan en la formación del enlace. En consecuencia, cada átomo de F tiene siete electrones de valencia (los electrones $2s$ y $2p$). De acuerdo con la figura 9.1, sólo hay un electrón no apareado en el F, de modo que la formación de la molécula de F_2 se representa como sigue:



Observe que para formar F_2 sólo participan dos electrones de valencia. Los demás, electrones no enlazantes, se llaman ***pares libres***, es decir, *pares de electrones de valencia que no participan en la formación del enlace covalente*. Así, cada átomo de F en la molécula de F_2 tiene tres pares libres de electrones:



Las estructuras con las que se representan los compuestos covalentes, como H_2 y F_2, se conocen como estructuras de Lewis. Una ***estructura de Lewis*** es *la representación de un enlace covalente, donde el par de electrones compartidos se indica con líneas o como pares de puntos entre dos átomos, y los pares libres no compartidos se indican como pares de puntos en los átomos individuales*. En una estructura de Lewis sólo se muestran los electrones de valencia.

Considere la estructura de Lewis para la molécula de agua. La figura 9.1 señala el símbolo de puntos de Lewis para el oxígeno con dos puntos no apareados o dos electrones no apareados, por lo que se espera que el oxígeno pueda formar dos enlaces covalentes. Como el hidrógeno tiene un solo electrón, sólo puede formar un enlace covalente. De modo que la estructura de Lewis para el agua es



En este caso, el átomo de O tiene dos pares libres, mientras el átomo de hidrógeno carece de pares libres porque usó su único electrón para formar un enlace covalente.

Los átomos de F y O adquieren la configuración de gas noble en las moléculas de F_2 y H_2O al compartir electrones:



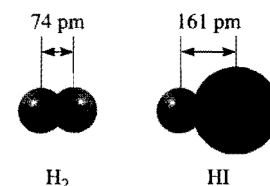
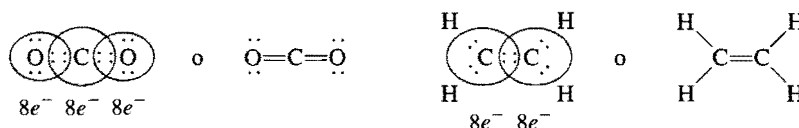


FIGURA 9.3 *Longitudes de enlace de las moléculas de H_2 y HI.*

La formación de estas moléculas ilustra la ***regla del octeto***, propuesta por Lewis: *un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar enlaces hasta que se rodea de ocho electrones de valencia*, es decir, se forma un enlace covalente cuando no hay suficientes electrones para que cada átomo individual complete su octeto. Al compartir electrones en un enlace covalente, cada átomo completa su octeto. Para el hidrógeno, el requisito es que obtenga la configuración electrónica del helio o un total de dos electrones.

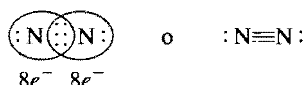
La regla del octeto funciona principalmente para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica. Estos elementos sólo tienen subniveles 2*s* y 2*p*, en los que puede haber un total de ocho electrones. Cuando un átomo de uno de estos elementos forma un compuesto covalente, obtiene la configuración electrónica de gas noble (Ne) compartiendo electrones con otros átomos del mismo compuesto. Más adelante se analizarán varias excepciones importantes a la regla del octeto que darán mayor información acerca de la naturaleza del enlace químico.

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. En un ***enlace sencillo***, *dos átomos se unen por medio de un par de electrones.* En muchos compuestos se forman ***enlaces múltiples***, es decir, cuando *dos átomos comparten dos o más pares de electrones.* Si *dos átomos comparten dos pares de electrones*, el enlace covalente se denomina ***enlace doble***. Estos enlaces se encuentran en moléculas tales como dióxido de carbono (CO_2) y etileno (C_2H_4):



En breve se verán las reglas para escribir en forma adecuada las estructuras de Lewis. Aquí sólo se pretende familiarizar con el lenguaje relacionado con estas estructuras.

Un ***triple enlace*** surge cuando dos átomos comparten tres pares de electrones, como en la molécula de nitrógeno (N_2):



La molécula de acetileno (C_2H_2) también tiene un triple enlace, en este caso entre dos átomos de carbono:



Advierta que en el etileno y el acetileno todos los electrones de valencia son enlazantes; no hay pares libres en los átomos de carbono. De hecho, a excepción del monóxido de carbono, las moléculas estables de carbono no tienen pares libres en estos átomos.

Los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces covalentes sencillos. La ***longitud de enlace*** se define como *la distancia entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente en una molécula* (figura 9.3). En la tabla 9.2 se muestran algunas longitudes de enlace determinadas en forma experimental. Para un par dado de átomos, como carbono y nitrógeno, los enlaces triples son más cortos que los dobles, que a su vez, son más cortos que los enlaces sencillos. Además, los enlaces múltiples más cortos son más estables que los enlaces sencillos, como se verá después.

Tabla 9.2 Longitudes de enlace promedio de algunos enlaces sencillos, dobles y triples más comunes

Tipo de enlace	Longitud de enlace (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

Comparación de las propiedades de los compuestos covalentes y los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos y covalentes exhiben marcadas diferencias en sus propiedades físicas generales debido a que sus enlaces son de distinta naturaleza. En los compuestos covalentes existen dos tipos de fuerzas de atracción. Una de ellas es la que mantiene

Tabla 9.3 Comparación de algunas propiedades comunes de un compuesto iónico y un compuesto covalente

Propiedad	NaCl	CCl4
Aspecto	Sólido blanco	Líquido incoloro
Punto de fusión (°C)	801	−23
Calor molar de fusión* (kJ/mol)	30.2	2.5
Punto de ebullición (°C)	1 413	76.5
Calor molar de vaporización* (kJ/mol)	600	30
Densidad (g/cm^3)	2.17	1.59
Solubilidad en agua	Alta	Muy baja
Conductividad eléctrica		
Sólido	Pobre	Pobre
Líquido	Buena	Pobre

* *El calor molar de fusión y el calor molar de vaporización son cantidades de calor necesarias para fundir 1 mol de sólido y vaporizar 1 mol de líquido, respectivamente.*

Si las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas son débiles, es relativamente fácil separarlas y formar líquidos (a partir de sólidos) y gases (a partir de líquidos).

unidos a los átomos de una molécula. Una medida cuantitativa de esta atracción es la energía de enlace, que se estudiará en la sección 9.10. La otra fuerza de atracción opera *entre* las moléculas y se llama *fuerza intermolecular*. Como las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de una molécula, las moléculas de un compuesto covalente se unen con menos fuerza. En consecuencia, los compuestos covalentes casi siempre son gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Por otro lado, las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en un compuesto iónico por lo común son muy fuertes, de modo que los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente y tienen puntos de fusión elevados. Muchos compuestos iónicos son solubles en agua, y sus disoluciones acuosas conducen la electricidad debido a que estos compuestos son electrólitos fuertes. La mayoría de los compuestos covalentes son insolubles en agua, o si se llegan a disolver, sus disoluciones acuosas por lo general no conducen electricidad porque estos compuestos son no electrólitos. Los compuestos iónicos fundidos conducen electricidad porque contienen cationes y aniones que se mueven libremente; los compuestos covalentes líquidos o fundidos no conducen electricidad porque no hay iones presentes. En la tabla 9.3 se comparan algunas propiedades generales de un compuesto iónico común, el cloruro de sodio, con las de un compuesto covalente, el tetracloruro de carbono (CCl_4).

9.5 Electronegatividad

El fluoruro de hidrógeno es un líquido fumante claro que ebulle a 19.8° C. Este compuesto se utiliza para fabricar refrigerantes y en la producción de ácido fluorhídrico.

Un enlace covalente, como se indicó antes, es el enlace que forman dos átomos que comparten un par de electrones. En una molécula como el H_2, donde los dos átomos son idénticos, cabe esperar que los electrones se compartan en forma equitativa, es decir, que los electrones pasen el mismo tiempo alrededor de cada átomo. Sin embargo, en el enlace covalente de la molécula de HF, los átomos de H y F no comparten por igual los electrones porque son átomos distintos:



El enlace en HF se denomina ***enlace covalente polar***, o simplemente *enlace polar* porque *los electrones pasan más tiempo en la vecindad de un átomo que del otro*. La evidencia experimental indica que en la molécula de HF, los electrones pasan más tiempo cerca del átomo de flúor (F). Este reparto desigual de electrones es comparable a una transfe-

rencia parcial de electrones o un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F, como suele representarse (figura 9.4). Como consecuencia del "reparto desigual" del par de electrones de enlace, alrededor del átomo de flúor hay una densidad electrónica hasta cierto punto mayor, y en forma correspondiente, una menor densidad electrónica cerca del hidrógeno. A menudo se piensa en el enlace de HF y otros enlaces polares como un punto intermedio entre un enlace covalente (no polar), donde los electrones se comparten en forma equitativa, y un enlace iónico, donde la *transferencia de electrón(es) es casi completa.*

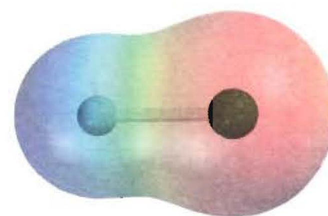


FIGURA 9.4 *Distribución de densidad electrónica en la molécula de HF. Esta distribución sigue los cambios en los colores del arco iris. La región más rica en electrones es roja, la más deficiente en electrones es azul.*

Una propiedad útil para distinguir el enlace covalente no polar del enlace covalente polar es la ***electronegatividad***, es decir, *la capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico.* Los elementos con electronegatividad alta tienen más tendencia para atraer electrones que los elementos con electronegatividad baja. Como es de esperarse, la electronegatividad se relaciona con la afinidad electrónica y la energía de ionización. Así, un átomo como el flúor, que tiene la mayor afinidad electrónica (tiende a tomar electrones fácilmente) y una energía de ionización alta (no pierde electrones con facilidad), tiene electronegatividad alta. Por el contrario, el sodio tiene baja afinidad electrónica, baja energía de ionización y baja electronegatividad.

Los valores de electronegatividad no tienen unidades.

La electronegatividad es un concepto relativo, en el sentido de que la electronegatividad de un elemento sólo se puede medir respecto de la de otros elementos. Linus Pauling[5] desarrolló un método para calcular las electronegatividades *relativas* de la mayoría de los elementos. Estos valores se muestran en la figura 9.5. Un análisis cuidadoso de esta tabla indica las tendencias y relaciones entre los valores de electronegatividad de distintos elementos. Por lo general, la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a través de un periodo de la tabla periódica, y coincide con la disminución del carácter metálico de los elementos. En cada grupo, la electronegatividad disminuye al aumentar el número atómico y el carácter metálico. Observe que los metales de transición no siguen esta tendencia. Los elementos más electronegativos —halógenos, oxígeno, nitró-

Aumento de electronegatividad (→)

Aumento de electronegatividad (↑)

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 2.1																	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9																

FIGURA 9.5 *Electronegatividad de los elementos comunes.*

[5] Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico estadounidense considerado por muchos como el científico que más ha influido en el siglo XX. Sus investigaciones abarcaron la química, la física y la biología molecular. Pauling recibió el Premio Nobel de Química en 1954 por su trabajo sobre la estructura de las proteínas y el Premio Nobel de la Paz en 1962. Es la única persona que ha recibido dos premios Nobel sin compartirlos con alguien más.

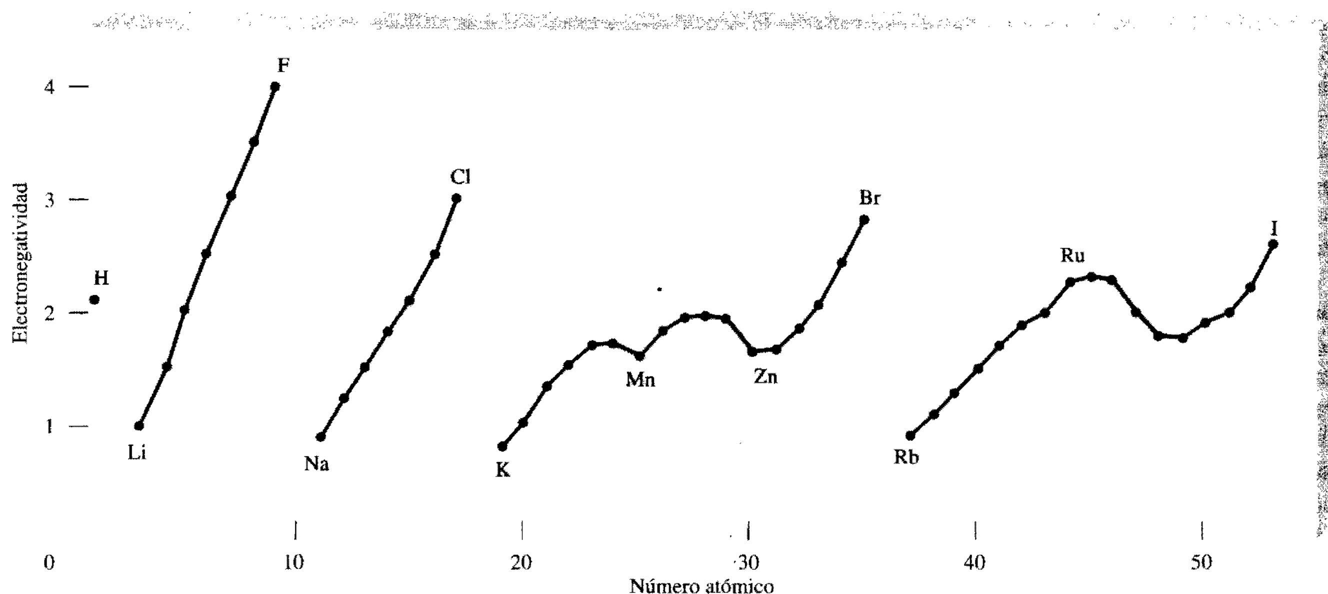


FIGURA 9.6 *Variación de la electronegatividad con el número atómico. Los halógenos tienen las electronegatividades más altas, mientras que los metales alcalinos tienen las electronegatividades más bajas.*

geno y azufre— se ubican en el ángulo superior derecho de la tabla periódica, y los elementos menos electronegativos (los metales alcalinos y alcalinotérreos) se agrupan en el ángulo inferior izquierdo. Estas tendencias son fácilmente aparentes en un gráfico, como se ilustra en la figura 9.6.

Los átomos de los elementos con grandes diferencias de electronegatividad tienden a formar enlaces iónicos (como los que existen en el NaCl y CaO) entre sí, porque el átomo del elemento menos electronegativo cede su(s) electrón(es) al átomo del elemento más electronegativo. Un enlace iónico por lo general une a un átomo de un elemento metálico con un átomo de un elemento no metálico. Los átomos de elementos con electronegatividades parecidas tienden a formar entre ellos enlaces covalentes polares porque el desplazamiento de la densidad electrónica suele ser pequeño. En la mayoría de los enlaces covalentes participan átomos de elementos no metálicos. Sólo los átomos del mismo elemento, con igual electronegatividad, se unen por medio de un enlace covalente puro. Estas tendencias y características son de esperarse, por lo que se sabe de la energía de ionización y afinidad electrónica.

Un enlace iónico se forma, por lo general, entre un átomo de un elemento metálico y un átomo de un elemento no metálico. En cambio, los enlaces covalentes unen a dos átomos de elementos no metálicos.

Aunque no hay una distinción tajante entre un enlace polar y un enlace iónico, la siguiente regla ayuda a distinguirlos. El enlace iónico se forma cuando la diferencia de electronegatividad entre dos átomos enlazados es de 2.0 o más. Esta regla se aplica para la mayoría pero no para todos los compuestos iónicos. A veces, los químicos emplean el término de *carácter iónico porcentual* para describir la naturaleza de un enlace. Un enlace iónico puro tendría un carácter iónico de 100%, aunque no se conoce dicho enlace, en tanto que un enlace covalente puro o no polar tiene 0% de carácter iónico.

Los conceptos de electronegatividad y afinidad electrónica están relacionados pero son diferentes. Ambas propiedades indican la tendencia de un átomo para atraer electrones. Sin embargo, la afinidad electrónica se refiere a la atracción de un átomo aislado por un electrón adicional, mientras que la electronegatividad es una medida de la habilidad de un átomo (enlazado con otro átomo) para atraer los electrones compartidos. Además, la afinidad electrónica es una cantidad susceptible de medirse en forma experimental, mientras que la electronegatividad es un valor estimado que no se puede medir.

El siguiente ejemplo muestra cómo el conocimiento de la electronegatividad ayuda a determinar si un enlace químico es covalente o iónico.

Ejemplo 9.2 Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes puros: *a*) el enlace en HCl, *b*) el enlace en KF y *c*) el enlace CC en H_3CCH_3.

Razonamiento y solución *a*) Al examinar la figura 9.5 se encuentra que la diferencia de electronegatividad entre H y Cl es 0.9, la cual es apreciable pero no suficiente (por la regla de la diferencia igual a 2.0) para clasificar al HCl como un compuesto iónico. Por consiguiente, el enlace entre H y Cl es covalente polar.

b) La diferencia de electronegatividad entre K y F es 3.2, muy superior a 2.0, el valor de referencia, por tanto, el enlace entre K y F es iónico.

c) Los dos átomos de C son idénticos en todos aspectos: están enlazados entre sí y cada uno se halla unido a tres átomos de H. En consecuencia el enlace que los une es covalente puro.

Los elementos más electronegativos son los no metales (rojo), los elementos menos electronegativos son los metales alcalinos y alcalinotérreos (verde). El berilio, el primer miembro del grupo 2A, casi siempre forma compuestos covalentes.

Problemas similares: 9.35, 9.36.

Ejercicio De los enlaces siguientes, ¿cuál es covalente?, ¿cuál es covalente polar? y ¿cuál es iónico? *a*) el enlace en CsCl, *b*) el enlace en H_2S, *c*) el enlace NN en H_2NNH_2.

Electronegatividad y número de oxidación

En el capítulo 4 se introdujeron las reglas para asignar números de oxidación a los elementos que están formando compuestos. El concepto de electronegatividad se basa en estas reglas. En esencia, el número de oxidación se refiere al número de cargas que tendría un átomo si los electrones fueran transferidos por completo al átomo más electronegativo de los átomos que forman una molécula.

Examine la molécula de NH_3, donde el átomo de N forma tres enlaces sencillos con los átomos de H. Como el N es más electronegativo que el H, la densidad electrónica se desplazará desde H hacia N. Si la transferencia de carga fuera completa, cada H donaría un electrón al N, que tendría una carga total de −3, mientras que cada H tendría una carga de +1. Así, en la molécula de NH_3, al N se le asigna un número de oxidación de −3 y al H un número de oxidación de +1.

El oxígeno suele tener un número de oxidación de −2 en sus compuestos, excepto en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cuya estructura de Lewis es:

$$H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H$$

Un enlace entre átomos idénticos no contribuye al número de oxidación de esos átomos porque el par de electrones del enlace está *igualmente* compartido. Como el H tiene un número de oxidación de +1, cada átomo de O tiene un número de oxidación de −1.

Ahora queda claro por qué el flúor siempre tiene un número de oxidación de −1: es el elemento más electronegativo conocido y *siempre* forma un enlace sencillo en sus compuestos. Por tanto, siempre llevará una carga de −1 suponiendo una transferencia completa del electrón.

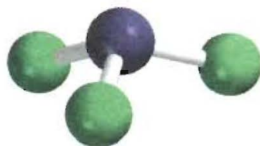
9.6 Escritura de las estructuras de Lewis

Aunque la regla del octeto y las estructuras de Lewis no dan una visión completa del enlace covalente, son de gran utilidad para representar los enlaces en muchos compuestos y explicar las propiedades y reacciones de las moléculas. Por esta razón, es conveniente practicar la escritura de las estructuras de Lewis de los compuestos. Los pasos básicos son los siguientes:



1. Escriba la estructura fundamental del compuesto mediante símbolos químicos para mostrar qué átomos están unidos entre sí. Para compuestos sencillos, esto es relativamente fácil. Para compuestos complejos, es preciso tener más información o hacer predicciones razonables. En general, el átomo menos electronegativo ocupa la posición central. El hidrógeno y el flúor suelen ocupar las posiciones terminales en las estructuras de Lewis.
2. Cuente el número total de electrones de valencia presentes y, si fuera necesario, consulte la figura 9.1. En los aniones poliatómicos, sume el número total de cargas negativas. (Por ejemplo, en el ion CO_3^{2-} se añaden dos electrones porque la carga 2– indica que hay dos electrones adicionales, además de los que aportan los átomos neutros.) En los cationes poliatómicos se resta el número de cargas positivas del total. (Así, para el NH_4^+ se resta un electrón porque la carga +1 indica la pérdida de un electrón del grupo de los átomos neutros.)
3. Dibuje un enlace covalente sencillo entre el átomo central y cada uno de los átomos que lo rodean. Complete los octetos de los átomos enlazados al átomo central. (Tenga presente que la capa de valencia del átomo de hidrógeno se completa con sólo dos electrones.) Los electrones pertenecientes al átomo central o a los átomos que lo rodean deben quedar representados como pares libres si no participan en el enlace. El número total de electrones empleados es el que se determinó en el paso 2.
4. Si no se cumple la regla del octeto para el átomo central, agregue dobles o triples enlaces entre este átomo y los que lo rodean usando los pares libres de estos últimos.

Los ejemplos siguientes muestran el procedimiento de cuatro pasos para escribir las estructuras de Lewis de un compuesto y de un ion.

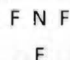


El NF_3 es un gas inerte incoloro e inodoro.

Ejemplo 9.3 Escriba la estructura de Lewis del trifluoruro de nitrógeno (NF_3), donde los tres átomos de F están enlazados al átomo de N.

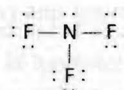
Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento anterior para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: El átomo de N es menos electronegativo que el F, así que la estructura básica del NF_3 es:



Paso 2. Las configuraciones electrónicas de las capas externas del N y F son $2s^22p^3$ y $2s^22p^5$, respectivamente. Así es que hay 5 + (3 × 7) = 26 electrones de valencia para el NF_3.

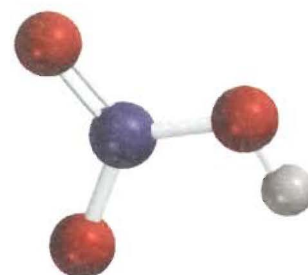
Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre el N y cada F y se completan los octetos para los átomos de F. Los dos electrones que restan se colocan en el N:



Dado que esta estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos, no es necesario el paso 4. Para confirmar, se cuentan los electrones de valencia en el NF_3 (en los enlaces químicos y en los pares libres). El resultado es 26, el mismo número de electrones de valencia en los tres átomos de F y en un átomo de N.

Problema similar: 9.43.

Ejercicio Escriba la estructura de Lewis para el disulfuro de carbono (CS_2).

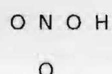


El HNO_3 es un electrólito fuerte.

Ejemplo 9.4 Escriba la estructura de Lewis para el ácido nítrico (HNO_3), donde los tres átomos de O están enlazados al átomo central de N y el átomo de H que se ioniza se enlaza con uno de los átomos de O.

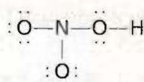
Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: La estructura básica del HNO_3 es



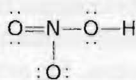
Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de N, O e H son: $2s^22p^3$, $2s^22p^4$ y $1s^1$, respectivamente. De modo que hay 5 + (3 × 6) + 1, o 24 electrones de valencia que se deben tomar en cuenta en el HNO_3.

Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre el N y cada uno de los tres átomos de O y entre uno de estos átomos y el átomo de H. En seguida se llena con los electrones necesarios para satisfacer la regla del octeto para los átomos de O:



Al terminar este paso, debieron utilizarse los 24 electrones disponibles.

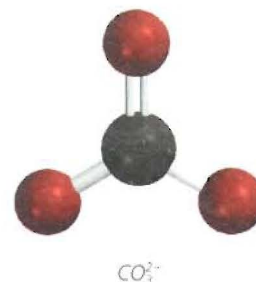
Paso 4: Se observa que esta estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos de O pero no para el átomo N. Por tanto, se mueve un par libre de electrones de uno de los átomos de O de los extremos para formar otro enlace con el N, así, la regla del octeto también se cumple para este átomo:



Problema similar: 9.43

Ejercicio Escriba la estructura de Lewis para el ácido fórmico (HCOOH).

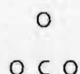
Ejemplo 9.5 Escriba la estructura de Lewis para el ion carbonato (CO_3^{2-}).



CO_3^{2-}

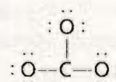
Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis y observe que éste es un anión con dos cargas positivas.

Paso 1: La estructura básica del ion carbonato se deduce al reconocer que el C es menos electronegativo que el O. Por tanto, es más probable que ocupe la posición central, como sigue:



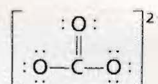
Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de C y O son $2s^22p^2$ y $2s^22p^4$, respectivamente, y el ion en sí tiene dos cargas negativas. Entonces, el número total de electrones es 4 + (3 × 6) + 2, o 24.

Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre el C y cada O y se cumple con la regla del octeto para los átomos de O:



Esta estructura muestra los 24 electrones.

Paso 4: La regla del octeto se satisface para los átomos de O, mas no para el átomo de C. Por tanto, se debe mover un par libre de uno de los átomos de O para formar otro enlace con C. Así, la regla del octeto también se satisface para el átomo de C:



Los corchetes sirven para indicar que la carga −2 está en toda la estructura.

Por último, se verifica que haya 24 electrones de valencia en la estructura de Lewis para el ion carbonato:

Problema similar: 9.44.

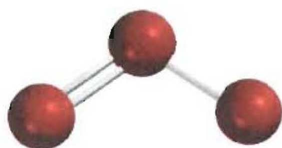
Ejercicio Escriba la estructura de Lewis para el ion nitrito (NO_2^-).

9.7 Carga formal y estructura de Lewis

Cuando se compara el número de electrones de un átomo aislado con los electrones asociados al mismo átomo en una estructura de Lewis, es posible determinar la distribución electrónica en la molécula y dibujar la estructura de Lewis más probable. El procedimiento para contar los electrones es como sigue: en un átomo aislado, el número de electrones asociados es simplemente el número de electrones de valencia. (Como siempre, no es necesario considerar los electrones internos.) En una molécula, los electrones asociados a un átomo son sus pares libres más los electrones del par o los pares de enlace entre ese átomo y otro átomo o átomos. Sin embargo, como los electrones se comparten en un enlace, los electrones del par enlazante se deben dividir equitativamente entre los átomos que forman el enlace. *La diferencia entre los electrones de valencia de un átomo aislado y el número de electrones asignados a ese átomo en una estructura de Lewis* es la ***carga formal*** del átomo. Se puede calcular la carga formal de un átomo en una molécula por medio de la ecuación:

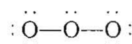
$$\begin{array}{l}\text{carga formal de}\\\text{un átomo en una}\\\text{estructura de Lewis}\end{array} = \begin{array}{l}\text{número total de}\\\text{electrones de valencia}\\\text{en el átomo libre}\end{array} - \begin{array}{l}\text{número total}\\\text{de electrones}\\\text{no enlazados}\end{array} - \frac{1}{2}\left(\begin{array}{l}\text{número total}\\\text{de electrones}\\\text{de enlace}\end{array}\right) \quad (9.3)$$

El concepto de carga formal se muestra con la molécula de ozono (O_3). Siguiendo los pasos que se usaron en los ejemplos 9.3 y 9.4, se dibuja la estructura básica del O_3 y en seguida se agregan enlaces y electrones para satisfacer la regla del octeto para los dos átomos de los extremos:

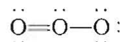




Ozono líquido por debajo de su punto de ebullición (−111.3°C). El ozono es un gas tóxico de color azul pálido y con olor picante.



Se observa que aunque se utilizaron todos los electrones disponibles, la regla del octeto no se cumplió para el átomo central. Para resolver esto, se convierte un par libre de uno de los átomos terminales en un segundo enlace entre ese átomo y el átomo central, como sigue:



Con la ecuación (9.3) se calculan las cargas formales de los átomos de O del modo siguiente:

- **Átomo de O central.** En la estructura de Lewis previa, el átomo central tiene seis electrones de valencia, un par libre (o dos electrones no enlazantes) y tres enlaces (o seis electrones de enlace). Al sustituir en la ecuación (9.3) se escribe:

$$\text{carga formal} = 6 - 2 - \tfrac{1}{2}(6) = +1$$

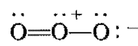
- **Átomo de oxígeno terminal en O=O.** Este átomo tiene seis electrones de valencia, dos pares libres (o cuatro electrones no enlazantes) y dos enlaces (o cuatro electrones enlazantes). Entonces, se calcula la carga formal

$$\text{carga formal} = 6 - 4 - \tfrac{1}{2}(4) = 0$$

- **Átomo de O terminal del enlace O—O.** Este átomo tiene seis electrones de valencia, tres pares libres (o seis electrones no enlazantes) y un enlace (o dos electrones de enlace). Por tanto, su carga formal es

$$\text{carga formal} = 6 - 6 - \tfrac{1}{2}(2) = -1$$

A continuación se escribe la estructura de Lewis para el ozono con sus cargas formales:



Para una sola carga positiva o negativa se omite el número 1.

Las siguientes reglas son útiles para escribir las cargas formales:

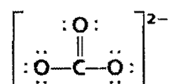
- En las moléculas neutras, la suma de las cargas formales debe ser cero. (Esta regla se aplica, por ejemplo, para la molécula de O_3.)
- En los cationes, la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga positiva.
- En los aniones, la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga negativa.



No olvide que las cargas formales no representan la separación de carga real dentro de las moléculas. En la molécula de O_3, por ejemplo, no hay evidencias de que el átomo central tenga una carga neta de +1, o que uno de los átomos terminales tenga una carga de −1. Señalar las cargas de los átomos en la estructura de Lewis es sólo un recurso para seguir la pista de los electrones de valencia en una molécula.

Ejemplo 9.6 Escriba las cargas formales en el ion carbonato.

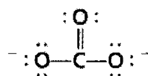
Razonamiento y solución La estructura de Lewis del ion carbonato se desarrolló en el ejemplo 9.5:



Las cargas formales de los átomos se calculan como sigue:

Átomo de C:	carga formal = $4 - 0 - \tfrac{1}{2}(8) = 0$
Átomo de O en C=O:	carga formal = $6 - 4 - \tfrac{1}{2}(4) = 0$
Átomo de O en C—O:	carga formal = $6 - 6 - \tfrac{1}{2}(2) = -1$

De este modo, la fórmula de Lewis para el CO_3^{2-} con sus cargas formales es



Problema similar: 9.44.

Advierta que la suma de cargas formales es –2, igual que la carga del ion carbonato.

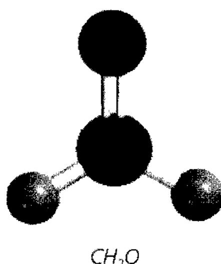
Ejercicio Escriba las cargas formales para el ion nitrito (NO_2^-).

Algunas veces, una especie dada puede tener más de una estructura de Lewis. En ese caso, se selecciona la más adecuada a partir de las cargas formales y las siguientes reglas:



- Para moléculas neutras, es preferible la estructura de Lewis que no tenga cargas formales en vez de aquella en la que haya cargas formales.
- Las estructuras de Lewis con cargas formales grandes (+2, +3 y/o –2, –3 o más) son menos probables que las que tienen cargas formales pequeñas.
- Cuando existen varias estructuras de Lewis con la misma distribución de cargas formales, la estructura más razonable es la que lleve las cargas formales negativas en los átomos más electronegativos.

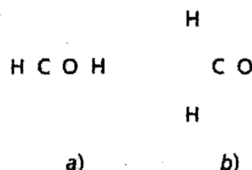
El siguiente ejemplo muestra la utilidad de las cargas formales para facilitar la elección de la estructura de Lewis correcta para una molécula.



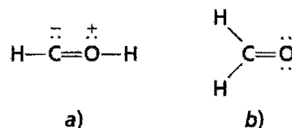
CH_2O

Ejemplo 9.7 El formaldehído (CH_2O) es un líquido de olor desagradable, que tradicionalmente se ha utilizado para preservar animales de laboratorio. Dibuje la estructura de Lewis más probable para este compuesto.

Razonamiento y solución Las dos posibles estructuras básicas son



Las estructuras de Lewis para cada una de estas posibilidades son:



Aunque ambas estructuras satisfacen la regla del octeto, la estructura *b*) es la más probable porque no tiene cargas formales.

Comentario Sugiera otras dos razones por las cuales la estructura *a*) es la menos probable.

Problema similar: 9.45.

Ejercicio Dibuje la estructura de Lewis más adecuada para una molécula que contiene un átomo de N, un átomo de C y un átomo de H.

9.8 El concepto de resonancia

Al dibujar la estructura de Lewis del ozono (O_3) se satisface la regla del octeto para el átomo central porque se coloca un enlace doble entre este átomo y uno de los dos átomos de O externos. De hecho, el doble enlace se puede colocar en cualquier extremo de la molécula, como se muestra en estas estructuras de Lewis equivalentes:



Sin embargo, ninguna de estas dos estructuras explica las longitudes de enlace conocidas en el O_3.

Se sabe que los enlaces dobles son más cortos que los enlaces sencillos, y se esperaría que el enlace O—O en el O_3 fuera mayor que el enlace O═O. No obstante, los resultados experimentales indican que los dos enlaces oxígeno-oxígeno tienen la misma longitud (128 pm). Para resolver esta discrepancia se escriben *ambas* estructuras de Lewis para representar la molécula de ozono:

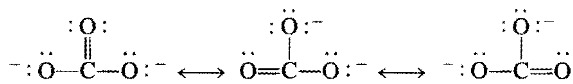


Cada una de estas estructuras se conoce como estructura de resonancia. Una ***estructura de resonancia*** es entonces *una de dos o más estructuras de Lewis para una sola molécula que no se puede representar exactamente con una sola estructura de Lewis.* La doble flecha señala que las estructuras mostradas son estructuras de resonancia.

El término ***resonancia*** ya sugiere que se utilizan *dos o más estructuras de Lewis para representar una molécula particular.* Como el viajero medieval europeo que regresó de África y describió al rinoceronte como una cruza entre un grifón y un unicornio (dos animales familiares pero imaginarios), en forma similar se describe al ozono, una molécula real en términos de dos estructuras familiares pero que no existen.

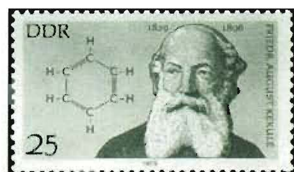
El error más frecuente sobre el concepto de resonancia es creer que una molécula como el ozono cambia rápido de una a otra estructura. Recuerde que *ninguna* de las estructuras de resonancia representa realmente a la molécula, ésta tiene su propia estructura estable única. La "resonancia" es una invención humana, diseñada para indicar las limitaciones de estos sencillos modelos de enlace. Siguiendo con la analogía recién descrita, un rinoceronte es una criatura distinta, ¡no una oscilación entre un grifón y un unicornio míticos!

El ion carbonato proporciona otro ejemplo de resonancia:

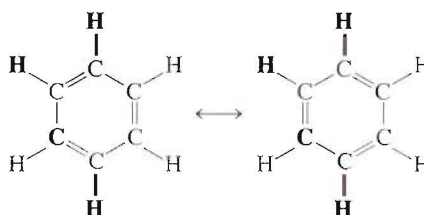


De acuerdo con la evidencia experimental, todos los enlaces carbono-oxígeno en el CO_3^{2-} son equivalentes. Por tanto, las propiedades del ion carbonato se explican mejor tomando sus estructuras de resonancia en forma conjunta.

El concepto de resonancia se aplica igualmente bien a sistemas orgánicos. Un ejemplo conocido es la molécula de benceno (C_6H_6):

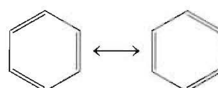


El químico alemán August Kekulé (1829-1896) propuso por vez primera la estructura hexagonal del benceno.



Si una de estas estructuras de resonancia pudiera corresponder a la estructura real del benceno, habría dos longitudes de enlace diferentes entre los átomos de C adyacentes: una sería característica de un enlace sencillo y la otra tendría la longitud de un enlace doble. De hecho, la distancia entre todos los átomos de C adyacentes en el benceno es de 140 pm, un valor que está entre la longitud de un enlace C—C (154 pm) y de un enlace C=C (133 pm).

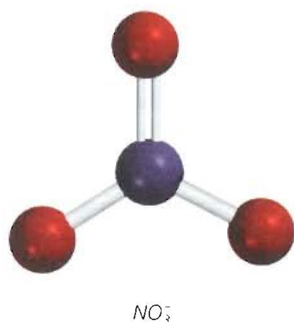
Una forma más simple de dibujar la estructura de la molécula de benceno y de otros compuestos que contienen el "anillo benceno" es exponer sólo el esqueleto y no los átomos de carbono e hidrógeno. Con esta convención, las estructuras de resonancia quedarán representadas por



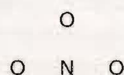
Observe que se han omitido los átomos de C en los vértices del hexágono y todos los átomos de H, aunque se sobreentiende que existen. Sólo se muestran los enlaces entre los átomos de C.

Es importante recordar esta regla al dibujar estructuras de resonancia: las posiciones de los electrones, pero no las de los átomos, se pueden redistribuir en estructuras de resonancia distintas. En otras palabras, los mismos átomos deben estar enlazados entre sí en todas las estructuras de resonancia de una especie dada.

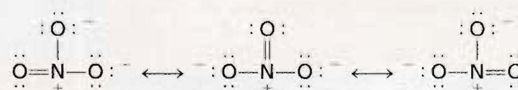
El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento para dibujar estructuras de resonancia de una molécula.


NO_3^-

Ejemplo 9.8 Dibuje las estructuras de resonancia (con sus cargas formales) para el ion nitrato NO_3^-, que tiene la siguiente distribución básica:



Razonamiento y solución Dado que el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia, cada oxígeno cuenta con seis electrones de valencia y hay una carga neta negativa, el número total de electrones de valencia es 5 + (3 × 6) + 1 = 24. Todas las estructuras de resonancia siguientes son equivalentes:



Problemas similares: 9.49, 9.54.

Ejercicio Dibuje las estructuras de resonancia para el ion nitrito NO_2^-.

Por último, cabe hacer notar que aunque es más exacto mostrar todas las estructuras de resonancia de un ion o de un compuesto, para simplificar suele utilizarse una sola estructura de Lewis.

9.9 Excepciones a la regla del octeto

Como se mencionó antes, la regla del octeto se aplica principalmente a los elementos del segundo periodo. Las excepciones a la regla del octeto caen en tres categorías que se distinguen por un octeto incompleto, un número impar de electrones o más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central.

El octeto incompleto

En algunos compuestos el número de electrones que rodean al átomo central de una molécula estable es inferior a ocho. Considere, por ejemplo, el berilio, un elemento del Grupo 2A (y del segundo periodo). La configuración electrónica del berilio es $1s^22s^2$; tiene dos electrones de valencia en el orbital $2s$. En fase gaseosa, el hidruro de berilio (BeH_2) existe como moléculas discretas. La estructura de Lewis del BeH_2 es

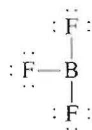


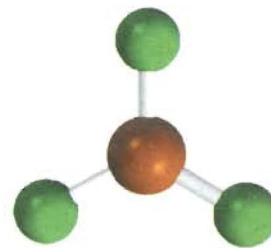


A diferencia de los demás elementos del grupo 2A, el berilio forma ante todo compuestos covalentes. El BeH_2 es uno de ellos.

Como se observa, sólo cuatro electrones rodean al átomo de Be y no hay forma de satisfacer la regla del octeto para el berilio en esta molécula.

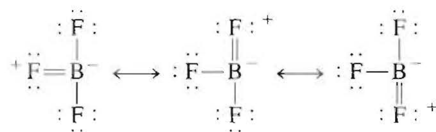
Los elementos del grupo 3A, en particular boro y aluminio, también tienden a formar compuestos en los que sus átomos se rodean de menos de ocho electrones. Tome al boro como ejemplo. En virtud de que su configuración electrónica es $1s^22s^22p^1$, tiene en total tres electrones de valencia. El boro reacciona con los halógenos y forma un tipo de compuestos que tienen la fórmula general BX_3, donde X es un átomo de halógeno. Así, en el trifluoruro de boro sólo seis electrones rodean al átomo de boro:





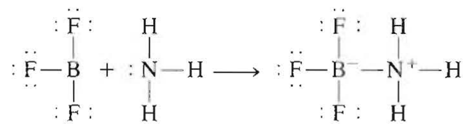
El trifluoruro de boro es un gas incoloro con olor picante

Las siguientes estructuras de resonancia contienen un enlace doble entre B y F y satisfacen la regla del octeto para el boro:



El hecho de que la longitud de enlace B—F en el BF_3 (130.9 pm) sea más corta que la de un enlace sencillo (137.3 pm) favorece a las estructuras de resonancia, aun cuando cada una tenga la carga formal negativa sobre el átomo de B y la carga formal positiva en el átomo de F.

Aunque el trifluoruro de boro es estable, reacciona rápidamente con amoniaco. Esta reacción se representa mejor con estructuras de Lewis en donde el boro tiene sólo seis electrones de valencia alrededor:



Al parecer, las propiedades del BF_3 se explican mejor por las cuatro estructuras de resonancia.

El enlace B—N en el compuesto anterior es diferente de los enlaces covalentes presentados hasta ahora porque el átomo de N aporta los dos electrones. Este tipo de enlace se donomina ***enlace covalente coordinado*** (también conocido como *enlace dativo*), y se define como *un enlace covalente en el que uno de los átomos cede los dos electrones.* Aunque las propiedades de un enlace covalente coordinado son parecidas a las de un enlace covalente normal (dado que todos los electrones son iguales, sin importar su origen), la distinción es útil para hacer un seguimiento de los electrones de valencia y asignar cargas formales.

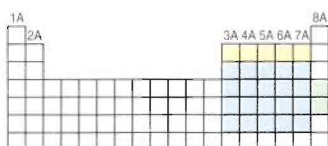
Moléculas con número impar de electrones

Algunas moléculas contienen un número *impar* de electrones. Entre ellas se encuentra el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2):

$$N{=}O \qquad O{=}N^{+}{-}O:^{-}$$

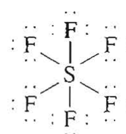
Puesto que se requiere un número par de electrones para completar ocho, la regla del octeto no puede cumplirse para todos los átomos en cualquiera de estas moléculas.

El octeto expandido



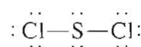
Amarillo: los elementos de la segunda hilera no pueden tener un octeto expandido. Azul: los elementos de la tercera hilera y los que les siguen pueden tener un octeto expandido. Verde: los gases nobles suelen tener sólo un octeto expandido.

Los átomos de los elementos del segundo periodo no tienen más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central, pero los átomos de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica en adelante forman algunos compuestos en los que hay más de ocho electrones alrededor del átomo central. Además de los orbitales $3s$ y $3p$, los elementos del tercer periodo también tienen orbitales $3d$ que pueden formar enlaces. Estos orbitales permiten que un átomo forme un *octeto expandido.* Entre los compuestos que poseen este tipo de octeto se encuentra el hexafluoruro de azufre, un compuesto muy estable. La configuración electrónica del azufre es $[Ne]3s^23p^4$. En el SF_6, cada uno de los seis electrones de valencia del azufre forma un enlace covalente con un átomo de flúor, de tal forma que hay doce electrones alrededor del átomo central de azufre:

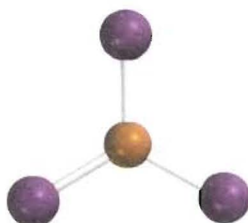


En el siguiente capítulo se verá que estos doce electrones, o seis pares de enlace, se acomodan en seis orbitales provenientes de un orbital $3s$, tres $3p$ y dos de los cinco orbitales $3d$. El azufre también forma muchos compuestos en los que se cumple la regla del octeto. Por ejemplo, en el dicloruro de azufre, el S está rodeado por sólo ocho electrones:

El dicloruro de azufre es un líquido tóxico de olor fétido y color rojo cereza (punto de ebullición: 59°C).



Los siguientes ejemplos se refieren a compuestos que no siguen la regla del octeto.



El AlI_3 tiene tendencia a dimerizar o formar dos unidades como Al_2I_6.

Ejemplo 9.9 Dibuje la estructura de Lewis para el triyoduro de aluminio (AlI_3).

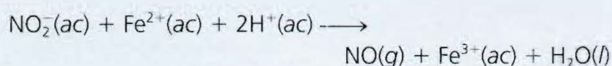
Razonamiento y solución La configuracion electrónica de la capa externa del Al es $3s^23p^1$. El átomo de Al forma tres enlaces covalentes con los átomos de I como sigue:



La química en acción

Sólo diga NO

El óxido nítrico (NO), el óxido de nitrógeno más sencillo, es una molécula con número impar de electrones y por tanto es paramagnética. El NO es un gas incoloro (punto de ebullición: −152°C) que se prepara en el laboratorio al hacer reaccionar nitrito de sodio ($NaNO_2$) con un agente reductor, como Fe^{2+}, en un medio ácido.

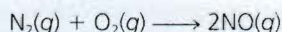


$$NO_2^-(ac) + Fe^{2+}(ac) + 2H^+(ac) \longrightarrow NO(g) + Fe^{3+}(ac) + H_2O(l)$$



El óxido nítrico es un gas incoloro producido en la reacción de Fe^{2+} con una disolución ácida de nitrito de sodio. El gas se burbujea en agua y al exponerse al aire reacciona de inmediato con oxígeno formando gas NO_2 de color café.

Las fuentes ambientales de óxido nítrico incluyen la ignición de combustibles fósiles que contienen compuestos de nitrógeno, y la reacción entre nitrógeno y oxígeno en los motores de automóviles a temperaturas altas.



$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

El sistema de alumbrado también contribuye a la concentración atmosférica de NO. En contacto con el aire, el óxido nítrico forma rápidamente el gas dióxido de nitrógeno de color café:



$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

El dióxido de nitrógeno es uno de los componentes principales del esmog.

Hace unos 15 años, los científicos que estudiaban la relajación muscular descubrieron que nuestro cuerpo produce óxido nítrico para utilizarlo como neurotransmisor. (Un *neurotransmisor* es una pequeña molécula que facilita la comunicación entre las células.) Desde entonces, el NO se ha detectado en por lo menos una docena de tipos de células de varias partes del cuerpo. Las células del cerebro, hígado, páncreas, tracto gastrointestinal y los vasos sanguíneos pueden sintetizar óxido nítrico. Esta molécula también funciona como toxina celular para matar bacterias nocivas. Pero eso no es todo. En 1996 se descubrió que el NO se une a la hemoglobina, la proteína que transporta oxígeno en la sangre. Sin duda, el NO ayuda a regular la presión sanguínea.

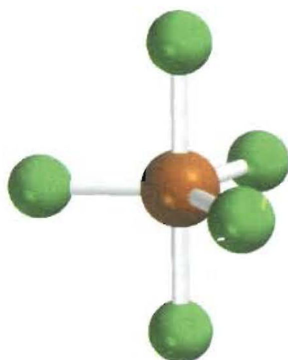
El descubrimiento de la función biológica del óxido nítrico ha ayudado a dilucidar el mecanismo de acción de la nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) como fármaco. Las tabletas de nitroglicerina comúnmente se prescriben a pacientes cardiacos para aliviar el dolor (angina de pecho) causado por una breve interrupción del flujo sanguíneo al corazón. Se supone ahora que la nitroglicerina produce óxido nítrico, que relaja los músculos y permite que las arterias se dilaten.

La teoría de que el NO evolucionó como una molécula que actúa como mensajero es muy razonable. Por ser una molécula pequeña, se propaga con rapidez a través de las células. La molécula de NO es estable, pero en ciertas circunstancias es muy reactiva, lo cual explica su función protectora. El óxido nítrico tiene alta afinidad por el hierro, un componente de la enzima que participa en la relajación muscular. Esta enzima se activa tras la unión de NO con el hierro. No obstante que los efectores biológicos de la célula son moléculas particularmente grandes, los efectos tan acentuados de una de las moléculas más pequeñas que se conocen no tienen precedente.

Comentario A pesar de que la regla del octeto se satisface para los átomos de I, sólo hay seis electrones de valencia alrededor del átomo de Al. Esta molécula es un ejemplo de octeto incompleto.

Problema similar: 9.60.

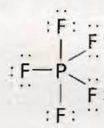
Ejercicio Dibuje la estructura de Lewis para el BeF_2.



El PF_5 es un compuesto gaseoso reactivo.

Ejemplo 9.10 Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de fósforo (PF_5), donde los cinco átomos de F están enlazados directamente al átomo de P.

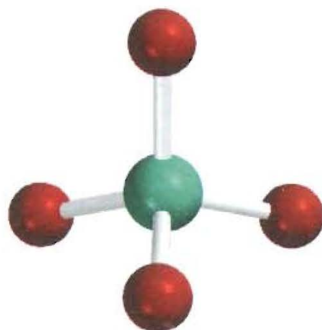
Razonamiento y solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del P y F son $3s^23p^3$ y $2s^22p^5$, respectivamente, de modo que el número total de electrones de valencia es 5 + (5 × 7), o 40. El fósforo es, igual que el azufre, un elemento del tercer periodo y en consecuencia puede tener un octeto expandido. La estructura de Lewis del PF_5 es:



Comentario Aunque la regla del octeto se cumple para los átomos de F, hay 10 electrones de valencia alrededor del átomo de P, lo que da lugar a un octeto expandido.

Problema similar: 9.62.

Ejercicio Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

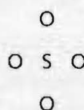


SO_4^{2-}

Ejemplo 9.11 Dibuje una estructura de Lewis para el ion sulfato (SO_4^{2-}), donde los cuatro átomos de O estén enlazados al átomo central de S.

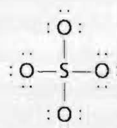
Razonamiento y solución Recuerde que el S es un elemento del tercer periodo.

Paso 1: La estructura básica del SO_4^{2-} es:

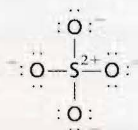


Paso 2: Tanto el O como el S son elementos del grupo 6A, de modo que cada uno tiene seis electrones de valencia. Incluyendo las dos cargas negativas, en el SO_4^{2-} debe haber un total de 6 + (4 × 6) + 2, o 32 electrones de valencia.

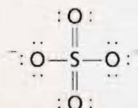
Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre todos los átomos enlazados:



En seguida se escriben las cargas formales en los átomos de S y O:



Comentario Una de las otras seis estructuras equivalentes para el SO_4^{2-} es:



El S tiene un octeto expandido en esta estructura, y se considera la más aceptable porque tiene menos cargas formales. Sin embargo, los detallados cálculos teóricos demuestran que la estructura más probable es la que satisface la regla del octeto, aunque estén más separadas las cargas formales. Para los elementos del tercer periodo en adelante, la regla general dicta que una estructura de resonancia que sigue la regla del octeto sea preferible en lugar de una que tenga octeto expandido aunque lleve menos cargas formales.

Problema similar: 9.83.

Ejercicio Dibuje la estructura de Lewis del ácido sulfúrico (H_2SO_4).

9.10 Energía de enlace

Una medida de la establilidad de una molécula es su ***energía de enlace***, que es *el cambio de entalpía necesario para romper un enlace específico de un mol de moléculas gaseosas.* (Las energías de enlace en sólidos y líquidos se modifican por influencia de las moléculas vecinas.) Por ejemplo, la energía de enlace determinada en forma experimental para la molécula de hidrógeno es



$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 436.4 \text{ kJ}$$

Esta ecuación indica que para romper los enlaces covalentes de 1 mol de moléculas de H_2 gaseoso se necesitan 436.4 kJ de energía. Para las moléculas de cloro que son menos estables,



$$Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g) \qquad \Delta H° = 242.7 \text{ kJ}$$

Las energías de enlace también se pueden medir directamente para moléculas diatómicas que contienen elementos diferentes, como el HCl,



$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g) \qquad \Delta H° = 431.9 \text{ kJ}$$

así como para moléculas que contienen dobles y triples enlaces:



$$O_2(g) \longrightarrow O(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 498.7 \text{ kJ}$$



$$N_2(g) \longrightarrow N(g) + N(g) \qquad \Delta H° = 941.4 \text{ kJ}$$

La estructura de Lewis para el O_2 es $\ddot{O}{=}\ddot{O}$

La medición de la fuerza de enlaces covalentes en moléculas poliatómicas es más complicada. Por ejemplo, en el caso del agua, las mediciones muestran que la energía necesaria para romper el primer enlace O—H es diferente de la que se requiere para romper el segundo enlace O—H:



$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H° = 502 \text{ kJ}$$



$$OH(g) \longrightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 427 \text{ kJ}$$

En ambos casos se rompe el enlace O—H, pero el primer paso es más endotérmico que el segundo. La diferencia entre los dos valores de $\Delta H°$ indica que el segundo enlace O—H experimenta en sí mismo un cambio debido a una modificación en el ambiente químico.

Ahora se entiende por qué cambia la energía de enlace de la misma unión O—H en dos moléculas diferentes, como el metanol (CH_3OH) y el agua (H_2O): su ambiente químico es distinto. Así, para moléculas poliatómicas se puede hablar sólo de la energía de enlace *promedio* de un enlace particular. Por ejemplo, es posible medir la energía de enlace O—H en 10 diferentes moléculas poliatómicas y obtener la energía de enlace promedio dividiendo la suma de las energías de enlace entre 10. La tabla 9.4 enumera las energías de enlace promedio de varias moléculas diatómicas y poliatómicas. Como se recordará, los enlaces triples son más fuertes que los enlaces dobles, que a su vez, son más fuertes que los enlaces sencillos.

Tabla 9.4 Energías de enlace de algunas moléculas diatómicas* y energías de enlace promedio en moléculas poliatómicas

Enlace	Energía de enlace (kJ/mol)	Enlace	Energía de enlace (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C=S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N—P	209
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O=O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O=S	469
C=C	620	P—P	197
C≡C	812	P=P	489
C—N	276	S—S	268
C=N	615	S=S	352
C≡N	891	F—F	156.9
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C=O†	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

*Las energías de enlace para las moléculas diatómicas (en color) tienen más cifras significativas que las correspondientes energías en las moléculas poliatómicas. Esto se debe a que las energías de enlace para moléculas diatómicas son cantidades que se pueden medir directamente y no son valores promedio de muchos compuestos.

† La energía del enlace C=O en el CO_2 es de 799 kJ/mol.

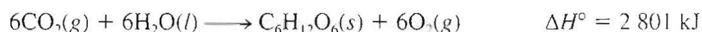
Aplicación de las energías de enlace en termoquímica

El análisis comparativo de los cambios termoquímicos que se presentan en distintas reacciones (capítulo 6) revela que hay mucha variación en los valores de las entalpías de dichas reacciones. Por ejemplo, la combustión del hidrógeno gaseoso en oxígeno gaseoso es muy exotérmica:



$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -285.8 \text{ kJ}$$

Por otro lado, la formación de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a partir de agua y dióxido de carbono, que se lleva a cabo en la fotosíntesis es muy endotérmica,



$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 2\,801 \text{ kJ}$$

Para explicar estas variaciones es preciso examinar la estabilidad de las moléculas individuales de reactivos y productos. Después de todo, la mayoría de las reacciones químicas conducen a la formación y ruptura de enlaces. En consecuencia, al conocer las energías de enlace y, por tanto, la estabilidad de las moléculas, se obtiene información de la naturaleza termoquímica de las reacciones que experimentan las moléculas.

En muchos casos es posible predecir la entalpía de reacción aproximada para muchas reacciones con las energías de enlace promedio. Dado que la ruptura de enlaces químicos siempre demanda energía, en tanto que para formarlos siempre se libera energía, la entalpía de una reacción se puede estimar al contar el número total de enlaces que se rompen y se forman en la reacción registrando los correspondientes cambios de energía. La entalpía de reacción en la *fase gaseosa* está dada por

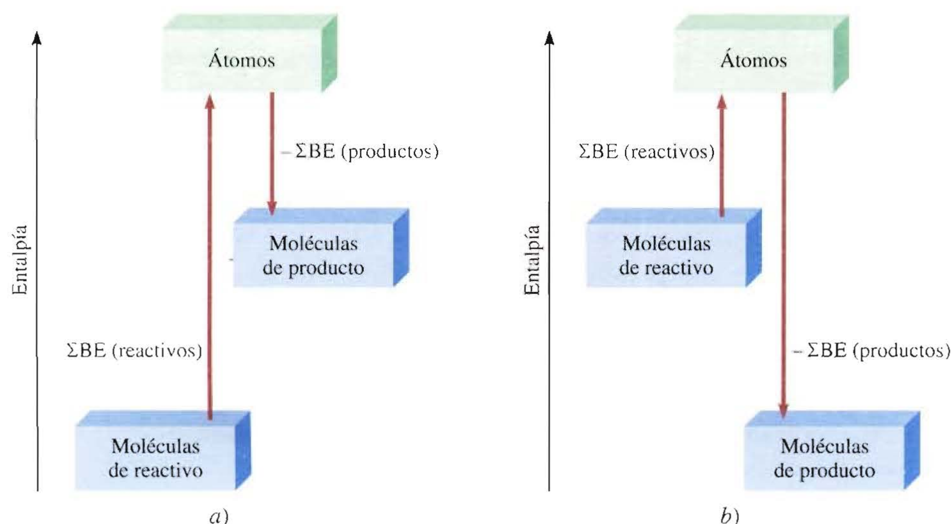


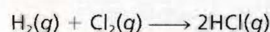
FIGURA 9.7 *Cambios de energía de enlace en a) una reacción endotérmica y b) una reacción exotérmica.*

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Sigma \text{BE(reactivos)} - \Sigma \text{BE(productos)} \\ &= \text{energía total proporcionada} - \text{energía total liberada} \qquad (9.4)\end{aligned}$$

donde BE representa la energía de enlace promedio y Σ es el símbolo de adición. La ecuación (9.4), tal como está escrita, toma en cuenta la convención de signos para ΔH°. De modo que si la energía total proporcionada es mayor que la energía total liberada, ΔH° es positiva y la reacción es endotérmica. Por el contrario, si se libera más energía de la que se absorbe, ΔH° es negativa y la reacción es exotérmica (figura 9.7). Si los reactivos y productos son moléculas diatómicas, la ecuación (9.4) debe dar resultados exactos porque la energía de disociación del enlace para moléculas diatómicas se conoce con exactitud. Si algunos o todos los reactivos y productos son moléculas poliatómicas, la ecuación (9.4) dará resultados aproximados porque en los cálculos se emplean energías de enlace promedio.

Para moléculas diatómicas, la ecuación (9.4) equivale a la ecuación (6.8), de tal forma que los resultados obtenidos con estas dos ecuaciones deberán ser parecidos, como se muestra en el ejemplo 9.12.

Ejemplo 9.12 Con la ecuación (9.4) calcule la entalpía de reacción del siguiente proceso:



$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

Compare el resultado obtenido con el que se obtendría al usar la ecuación (6.8).

Razonamiento y solución Recuerde que la ruptura de enlaces es un proceso de absorción de energía (endotérmico) y la formación de enlaces es un proceso de liberación de energía (exotérmico). Por tanto, el cambio global de energía es la diferencia entre estos dos procesos opuestos, descritos por la ecuación (9.4). El primer paso es contar el número de enlaces que se rompen y el número de enlaces que se forman. Este cálculo se simplifica con la siguiente tabla:

Tipo de enlaces que se rompen	*Número de enlaces que se rompen*	*Energía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ)*
H—H (H_2)	1	436.4	436.4
Cl—Cl (Cl_2)	1	242.7	242.7

Consulte la tabla 9.4 para las energías de enlace de estas moléculas diatómicas.

Tipo de enlaces formados	*Número de enlaces formados*	*Energía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ)*
H—Cl (HCl)	2	431.9	863.8

En seguida se obtiene la energía total proporcionada y la energía total liberada:

$$\text{energía total proporcionada} = 436.4 \text{ kJ} + 242.7 \text{ kJ} = 679.1 \text{ kJ}$$
$$\text{energía total liberada} = 863.8 \text{ kJ}$$

Con la ecuación (9.4) se tiene

$$\Delta H^\circ = 679.1 \text{ kJ} - 863.8 \text{ kJ} = -184.7 \text{ kJ}$$

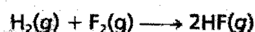
De manera alternativa también se puede usar la ecuación (6.8) y los datos del apéndice 3 para calcular la entalpía de reacción:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) - [\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)]\\ &= (2 \text{ mol})(-92.3 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0\\ &= -184.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Problema similar: 9.102.

Comentario En virtud de que los reactivos y productos son moléculas diatómicas, se espera que los resultados obtenidos con las ecuaciones (9.4) y (6.8) sean muy parecidos.

Ejercicio Determine la entalpía de la reacción



$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$$

Utilice las ecuaciones *a)* (9.4) y *b)* (6.8).

En el ejemplo siguiente se aplica la ecuación (9.4) para calcular la entalpía de una reacción donde participa una molécula poliatómica.

Ejemplo 9.13 Calcule el cambio de entalpía para la combustión del gas hidrógeno:



$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

Razonamiento y solución Siguiendo el ejemplo 9.12, se construye la siguiente tabla:

Tipo de enlaces que se rompen	*Número de enlaces que se rompen*	*Energía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ)*
H—H (H_2)	2	436.4	872.8
O═O (O_2)	1	498.7	498.7

Tipo de enlaces formados	*Número de enlaces formados*	*Energía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ)*
O—H (H_2O)	4	460	1 840

A continuación se obtiene la energía total proporcionada y la energía total liberada:

$$\text{energía total proporcionada} = 872.8 \text{ kJ} + 498.7 \text{ kJ} = 1\,372 \text{ kJ}$$
$$\text{energía total liberada} = 1\,840 \text{ kJ}$$

Se utiliza la ecuación (9.4) y se escribe

$$\Delta H° = 1\,372 \text{ kJ} - 1\,840 \text{ kJ} = -468 \text{ kJ}$$

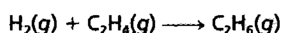
Este resultado es sólo un estimado del valor real porque la energía del enlace O—H es una cantidad promedio. En forma alternativa, se puede usar la ecuación (6.8) y los datos del apéndice 3 para calcular la entalpía de reacción:

$$\begin{aligned}\Delta H° &= 2\Delta H_f°(H_2O) - [2\Delta H_f°(H_2) + \Delta H_f°(O_2)] \\ &= (2 \text{ mol})(-241.8 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -483.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Comentario El valor estimado a partir de las energías de enlace promedio es muy cercano al valor real calculado con los datos de $\Delta H_f°$. Por lo general, la ecuación (9.4) es más útil para reacciones que son muy endotérmicas o muy exotérmicas, es decir, para $\Delta H° > 100$ kJ o para $\Delta H° < -100$ kJ.

Problema similar: 9.70.

Ejercicio Para la reacción



$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

a) Estime la entalpía de reacción a partir de los valores de energía de enlace de la tabla 9.4.

b) Calcule la entalpía de reacción, mediante las entalpías estándar de formación. ($\Delta H_f°$ para H_2, C_2H_4 y C_2H_6 son 0, 52.3 kJ/mol y –84.7 kJ/mol, respectivamente.)

Ecuaciones clave

- $$\begin{matrix}\text{carga formal de} \\ \text{un átomo en una} \\ \text{estructura de Lewis}\end{matrix} = \begin{matrix}\text{número total de elec-} \\ \text{trones de valencia} \\ \text{en un átomo libre}\end{matrix} - \begin{matrix}\text{número total} \\ \text{de electrones} \\ \text{no enlazantes}\end{matrix} - \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\text{número total} \\ \text{de electrones} \\ \text{de enlace}\end{pmatrix} \quad (9.3)$$

- $\Delta H° = \Sigma BE(\text{reactivos}) - \Sigma BE(\text{productos})$ (9.4) Cálculo del cambio de entalpía de una reacción a partir de las energías de enlace.

Resumen de hechos y conceptos

1. Los símbolos de puntos de Lewis representan el número de electrones de valencia que posee un átomo de un elemento dado. Estos símbolos se usan principalmente para los elementos representativos.
2. Los elementos que tienden a formar compuestos iónicos tienen valores bajos de energías de ionizacion (como los metales alcalinos y alcalinotérreos, que forman cationes) o afinidades electrónicas elevadas (como los halógenos y el oxígeno, que forman aniones).
3. Un enlace iónico es el producto de las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones positivos y negativos. Un compuesto iónico se compone de una red grande de iones donde están balanceadas las cargas negativas y las positivas. En la estructura de un compuesto iónico sólido es máxima la fuerza de atracción neta entre los iones.
4. La energía reticular es una medida de la estabilidad de un sólido iónico. Se calcula por medio del ciclo de Born-Haber, que se basa en la ley de Hess.
5. En un enlace covalente, dos átomos comparten dos electrones (un par). En los enlaces covalentes múltiples, dos átomos comparten dos o tres pares de electrones. Algunos átomos unidos por enlaces covalentes también tienen pares libres, es decir, pares de electrones de valencia que no participan en los enlaces. La distribución de los electrones de enlace y los pares libres alrededor de los átomos de una molécula se representa por medio de la estructura de Lewis.

6. La regla del octeto predice que los átomos forman suficientes enlaces covalentes para rodearse de ocho electrones cada uno. Cuando un átomo unido por enlaces covalentes cede dos electrones al enlace, la estructura de Lewis puede incluir la carga formal de cada átomo como un recurso para seguir el rastro de los electrones de valencia. Existen excepciones para la regla del octeto, en particular para los compuestos covalentes de berilio, para los elementos del grupo 3A y para los elementos del tercer periodo y subsecuentes de la tabla periódica.
7. La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para atraer electrones en un enlace químico.
8. Para algunas moléculas o iones poliatómicos existen dos o más estructuras de Lewis con la misma estructura básica que satisfacen la regla del octeto y son químicamente aceptables. El conjunto de todas esas estructuras de resonancia representa con más exactitud a la molécula o al ion que una sola estructura de Lewis.
9. La fuerza de un enlace covalente se mide en función de su energía de enlace. La entalpía de las reacciones se calcula con las energías de enlace.

Palabras clave

Carga formal, p. 346
Ciclo de Born-Haber, p. 333
Compuesto covalente, p. 338
Electronegatividad, p. 341
Energía de enlace, p. 355
Energía reticular, p. 333
Enlace covalente, p. 338
Enlace covalente coordinado, p. 352
Enlace covalente polar, p. 340
Enlace doble, p. 339
Enlace iónico, p. 330
Enlace múltiple, p. 339
Enlace sencillo, p. 339
Enlace triple, p. 339
Estructura de Lewis, p. 338
Estructura de resonancia, p. 349
Ley de Coulomb, p. 333
Longitud de enlace, p. 339
Par libre, p. 338
Regla del octeto, p. 339
Resonancia, p. 349
Símbolo de puntos de Lewis, p. 330

Preguntas y problemas

Símbolos de puntos de Lewis

Preguntas de repaso

9.1 ¿Qué es un símbolo de puntos de Lewis? ¿A qué elementos se aplica principalmente?

9.2 Utilice el segundo miembro de los grupos 1A al 7B de la tabla periódica para mostrar que el número de electrones de valencia de un átomo de un elemento corresponde al número de grupo al que pertenece.

9.3 Sin tomar en cuenta la figura 9.1, escriba los símbolos de puntos de Lewis para los átomos de los siguientes elementos: *a)* Be, *b)* K, *c)* Ca, *d)* Ga, *e)* O, *f)* Br, *g)* N, *h)* I, *i)* As, *j)* F.

9.4 Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones: *a)* Li^+, *b)* Cl^-, *c)* S^{2-}, *d)* Sr^{2+}, *e)* N^{3-}.

9.5 Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones y átomos: *a)* I, *b)* I^-, *c)* S, *d)* S^{2-}, *e)* P, *f)* P^{3-}, *g)* Na, *h)* Na^+, *i)* Mg, *j)* Mg^{2+}, *k)* Al, *l)* Al^{3+}, *m)* Pb, *n)* Pb^{2+}.

El enlace iónico

Preguntas de repaso

9.6 Explique qué es un enlace iónico.

9.7 Explique cómo la energía de ionización y la afinidad electrónica determinan que los elementos se combinen entre sí para formar compuestos iónicos.

9.8 Dé el nombre de cinco metales y cinco no metales que puedan formar compuestos iónicos con facilidad. Escriba las fórmulas y los nombres de los compuestos que se formarían al combinar estos metales y no metales.

9.9 Nombre un compuesto iónico que sólo contenga elementos no metálicos.

9.10 Nombre un compuesto iónico que contenga un catión y un anión poliatómicos (consulte la tabla 2.3).

9.11 Explique por qué los iones con carga mayor que 3 rara vez se encuentran en los compuestos iónicos.

9.12 El término "masa molar" se introdujo en el capítulo 3. ¿Qué ventaja tiene emplear este término cuando se estudian los compuestos iónicos?

9.13 ¿En cuál de los siguientes estados el NaCl podría conducir electricidad? *a)* sólido, *b)* fundido, *c)* disuelto en agua. Explique sus respuestas.

9.14 El berilio forma un compuesto con cloro que tiene la fórmula empírica $BeCl_2$. ¿Cómo se podría determinar si el compuesto es iónico o no? (El compuesto no es soluble en agua.)

Problemas

9.15 Entre un catión A^+ y un anión B^- se forma un enlace iónico. ¿Cómo se alteraría la energía del enlace iónico [véase ecuación (9.2)] con los siguientes cambios?: *a)* duplicar el radio de A^+, *b)* triplicar la carga de A^+, *c)* duplicar las cargas de

A^+ y B^-, *d)* disminuir el radio de A^+ y B^- a la mitad de sus valores originales.

9.16 Dé las fórmulas empíricas y nombres de los compuestos formados a partir de los siguientes pares de iones: *a)* Rb^+ y I^-, *b)* Cs^+ y SO_4^{2-}, *c)* Sr^{2+} y N^{3-}, *d)* Al^{3+} y S^{2-}.

9.17 Con los símbolos de puntos de Lewis muestre la transferencia de electrones entre los siguientes átomos para formar cationes y aniones: *a)* Na y F, *b)* K y S, *c)* Ba y O, y *d)* Al y N.

9.18 Escriba los símbolos de puntos de Lewis de los reactivos y productos de las siguientes reacciones. (Primero balancee las ecuaciones.)

a) $Sr + Se \longrightarrow SrSe$
b) $Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$
c) $Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$
d) $Al + S \longrightarrow Al_2S_3$

9.19 Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre del compuesto: *a)* I y Cl, *b)* Mg y F.

9.20 Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre de cada compuesto: *a)* B y F, *b)* K y Br.

Energía reticular de los compuestos iónicos

Preguntas de repaso

9.21 ¿Qué es la energía reticular y cómo influye en la estabilidad de los compuestos iónicos?

9.22 Explique cómo se puede determinar la energía reticular del compuesto iónico KCl por medio del ciclo de Born-Haber. ¿En qué ley se basa este procedimiento?

9.23 Para cada uno de los siguientes pares de compuestos iónicos indique cuál compuesto tiene la energía reticular más alta: *a)* KCl o MgO, *b)* LiF o LiBr, *c)* Mg_3N_2 o NaCl. Explique su respuesta.

9.24 Compare la estabilidad (en el estado sólido) de los siguientes pares de compuestos: *a)* LiF y LiF_2 (que contiene el ion Li^{2+}), *b)* Cs_2O y CsO (que contiene el ion O^-), *c)* $CaBr_2$ y $CaBr_3$ (que contiene el ion Ca^{3+}).

Problemas

9.25 Utilice el ciclo de Born-Haber descrito en la sección 9.3 para el LiF para calcular la energía reticular de NaCl. [El calor de sublimación del Na es 108 kJ/mol y ΔH_f°(NaCl) = –411 kJ/mol. La energía necesaria para disociar $\frac{1}{2}$ mol de Cl_2 en átomos de Cl es de 121.4 kJ.]

9.26 Calcule la energía reticular del cloruro de calcio dado que el calor de sublimación del Ca es 121 kJ/mol y ΔH_f° ($CaCl_2$) = –795 kJ/mol. (Para más datos, véanse tablas 8.2 y 8.3.)

El enlace covalente

Preguntas de repaso

9.27 ¿Cuál es la contribución de Lewis para entender el enlace covalente?

9.28 Utilice un ejemplo para ilustrar cada uno de los términos siguientes: pares libres, estructura de Lewis, regla del octeto, longitud de enlace.

9.29 ¿Qué diferencia existe entre un símbolo de puntos de Lewis y una estructura de Lewis?

9.30 ¿Cuántos pares libres existen en los átomos subrayados de los siguientes compuestos? H<u>Br</u>, H_2<u>S</u>, <u>C</u>H_4

9.31 Señale los enlaces sencillo, doble y triple en una molécula y dé un ejemplo de cada uno. Para los mismos átomos enlazados, ¿cómo varía la longitud de enlace de un enlace sencillo a uno triple?

9.32 Compare las propiedades de los compuestos iónicos y los compuestos covalentes.

Electronegatividad y tipo de enlace

Preguntas de repaso

9.33 Defina la electronegatividad y explique la diferencia entre ésta y la afinidad electrónica. Describa cómo cambia la electronegatividad de los elementos de acuerdo con su posición en la tabla periódica.

9.34 ¿Qué es un enlace covalente polar? Nombre dos compuestos que tengan uno o más enlaces covalentes polares.

Problemas

9.35 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: enlace litio-flúor en el LiF, enlace potasio-oxígeno en el K_2O, enlace nitrógeno-nitrógeno en el N_2, enlace azufre-oxígeno en el SO_2, enlace cloro-flúor en el ClF_3.

9.36 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: carbono-hidrógeno, flúor-hidrógeno, bromo-hidrógeno, sodio-cloro, potasio-flúor, litio-cloro.

9.37 Cuatro átomos se designan arbitrariamente como D, E, F y G. Sus electronegatividades son: D = 3.8, E = 3.3, F = 2.8 y G = 1.3. Si los átomos de estos elementos forman las moléculas DE, DG, EG y DF, ¿cómo se podrían ordenar estas moléculas de acuerdo con el aumento del carácter de su enlace covalente?

9.38 Enumere los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: cesio-flúor, cloro-cloro, bromo-cloro, silicio-carbono.

9.39 Clasifique los siguientes enlaces como iónico, covalente polar o covalente, y justifique sus respuestas: *a)* enlace CC en H_3CCH_3, *b)* enlace KI en KI, *c)* enlace NB en H_3NBCl_3, y *d)* enlace CF en CF_4.

9.40 Clasifique los siguientes enlaces como iónico, covalente polar o covalente y justifique sus respuestas: *a)* enlace SiSi en $Cl_3SiSiCl_3$, *b)* enlace SiCl en $Cl_3SiSiCl_3$, *c)* enlace CaF en CaF_2, *d)* enlace NH en NH_3.

Estructura de Lewis y la regla del octeto

Preguntas de repaso

9.41 Sintetice las características esenciales de la regla del octeto de Lewis. Esta regla se aplica sobre todo a los elementos del segundo periodo. Explique su respuesta.

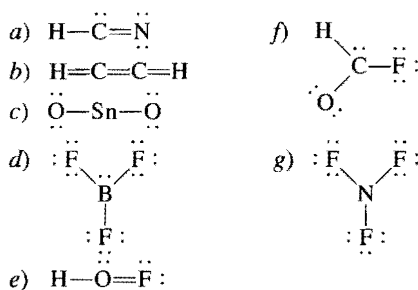
9.42 Dé una explicación del concepto de carga formal. Las cargas formales representan una separación real de cargas?

Problemas

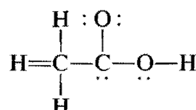
9.43 Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: *a)* ICl, *b)* PH_3, *c)* P_4 (cada P está enlazado a otros tres átomos de P), *d)* H_2S, *e)* N_2H_4, *f)* $HClO_3$, *g)* $COBr_2$ (el C está enlazado a los átomos de O y Br).

9.44 Escriba las estructuras de Lewis para los siguientes iones: *a)* O_2^{2-}, *b)* C_2^{2-}, *c)* NO^+, *d)* NH_4^+. Indique las cargas formales.

9.45 Las siguientes estructuras de Lewis son incorrectas. Identifique el error en cada una y dé una estructura de Lewis correcta para la molécula. (Las posiciones relativas de los átomos son correctas.)



9.46 La estructura básica del ácido acético, que se muestra en seguida, es correcta, pero algunos enlaces son incorrectos. *a)* Identifique estos enlaces y explique por qué son incorrectos. *b)* Escriba la estructura de Lewis correcta para el ácido acético.



El concepto de resonancia

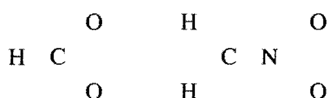
Preguntas de repaso

9.47 Defina longitud de enlace, resonancia y estructura de resonancia. ¿Cuáles son las reglas para escribir las estructuras de resonancia?

9.48 ¿Es posible "atrapar" experimentalmente la estructura de resonancia de un compuesto? Explique su respuesta.

Problemas

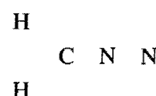
9.49 Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes especies, incluidas todas las formas de resonancia, y muestre las cargas formales: *a)* HCO_2^-, *b)* $CH_2NO_2^-$. Las posiciones relativas de los átomos son como sigue:



9.50 Dibuje tres estructuras de resonancia para el ion clorato, ClO_3^-, y señale las cargas formales.

9.51 Escriba tres estructuras de resonancia para el ácido hidrazoico, HN_3. La distribución atómica es HNNN. Indique las cargas formales.

9.52 Dibuje dos estructuras de resonancia para el diazome-tano, CH_2N_2. Señale las cargas formales. La estructura básica de la molécula es



9.53 Dibuje tres estructuras de resonancia adecuadas para el ion OCN^- y señale las cargas formales.

9.54 Dibuje tres estructuras de resonancia para la molécula de N_2O donde los átomos están ordenados como NNO. Indique las cargas formales.

Excepciones a la regla del octeto

Preguntas de repaso

9.55 ¿Por qué la regla del octeto no funciona para muchos compuestos que contienen elementos del tercer periodo o subsecuentes en la tabla periódica?

9.56 Dé tres ejemplos de compuestos que no satisfagan la regla del octeto. Escriba una estructura de Lewis para cada uno.

9.57 Dado que el flúor tiene siete electrones de valencia ($2s^22p^5$), en principio se podrían formar siete enlaces covalentes alrededor del átomo. Dicho compuesto pudiera ser FH_7 o FCl_7. Estos compuestos nunca se han preparado, ¿por qué razón?

9.58 ¿Qué es un enlace covalente coordinado? ¿Es diferente de un enlace covalente normal?

Problemas

9.59 La molécula de AlI_3 tiene un octeto incompleto alrededor del Al. Dibuje tres estructuras de resonancia de la molécula que satisfagan la regla del octeto para los átomos de Al y de I. Indique las cargas formales.

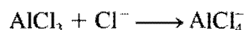
9.60 El cloruro de berilio en fase de vapor está compuesto de moléculas discretas de $BeCl_2$. ¿Se satisface la regla del octeto para el Be en este compuesto? Si no fuese así, ¿se puede formar un octeto alrededor del Be dibujando otra estructura de resonancia? ¿Qué tan razonable es esta estructura?

9.61 De los gases nobles, se sabe que sólo Kr, Xe y Rn forman algunos compuestos con O y/o F. Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: *a)* XeF_2, *b)* XeF_4, *c)* XeF_6, *d)* $XeOF_4$, *e)* XeO_2F_2. En cada caso, el átomo central es el Xe.

9.62 Escriba una estructura de Lewis para el $SbCl_5$. ¿Esta molécula obedece la regla del octeto?

9.63 Escriba las estructuras de Lewis para SeF_4 y SeF_6. ¿Se satisface la regla del octeto para el Se?

9.64 Escriba las estructuras de Lewis para los compuestos de la reacción



$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

¿Qué clase de enlace une al Al y al Cl en el producto?

Energía de enlace

Preguntas de repaso

9.65 ¿Qué es la energía de enlace? Las energías de enlace de las moléculas poliatómicas son valores promedio, en tanto que las de las moléculas diatómicas pueden determinarse con exactitud. ¿Por qué?

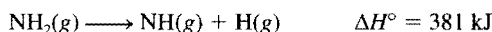
9.66 Explique por qué la energía de enlace de una molécula suele definirse en función de una reacción en fase gaseosa. ¿Por qué los procesos en los que se rompen enlaces siempre son endotérmicos y en los que se forman enlaces siempre son exotérmicos?

Problemas

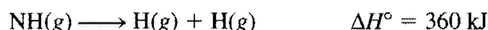
9.67 Con los siguientes datos, calcule la energía de enlace promedio para el enlace N—H:



$$NH_3(g) \longrightarrow NH_2(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 435\ kJ$$

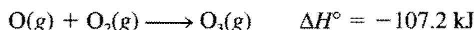


$$NH_2(g) \longrightarrow NH(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 381\ kJ$$



$$NH(g) \longrightarrow H(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 360\ kJ$$

9.68 Para la reacción



$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \qquad \Delta H° = -107.2\ kJ$$

Calcule la energía de enlace promedio en el O_3.

9.69 La energía de enlace del $F_2(g)$ es 156.9 kJ/mol. Calcule el valor de $\Delta H_f°$ para el F(*g*).

9.70 Para la reacción



$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

a) Haga una predicción de la entalpía de reacción a partir de las energías de enlace promedio de la tabla 9.4.
b) Calcule la entalpía de reacción a partir de las entalpías estándar de formación (véase apéndice 3) de las moléculas de reactivos y productos, y compare los resultados con la respuesta del inciso *a*).

Problemas adicionales

9.71 Clasifique las siguientes sustancias como compuestos iónicos o como compuestos covalentes que contienen moléculas discretas: CH_4, KF, CO, $SiCl_4$, $BaCl_2$.

9.72 ¿Cuáles de los compuestos siguientes son iónicos? ¿Cuáles son covalentes? RbCl, PF_5, BrF_3, KO_2, CI_4.

9.73 Relacione cada uno de los siguientes cambios de energía con uno de los procesos siguientes: energía de ionización, afinidad electrónica, energía de enlace y entalpía estándar de formación.
a) $F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$
b) $F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$
c) $Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-$
d) $Na(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NaF(s)$

9.74 Las fórmulas de los fluoruros de los elementos del tercer periodo son NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6 y ClF_3. Clasifique estos compuestos como covalentes o como iónicos.

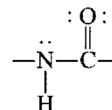
9.75 Utilice los valores de energía de ionizacion (véase tabla 8.2) y afinidad electrónica (véase tabla 8.3) para calcular el cambio de energía, en kJ, para las siguientes reacciones:
a) $Li(g) + I(g) \longrightarrow Li^+(g) + I^-(g)$
b) $Na(g) + F(g) \longrightarrow Na^+(g) + F^-(g)$
c) $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$

9.76 Describa algunas características de un compuesto iónico, como KF, que pudieran distinguirlo de un compuesto covalente, como el benceno (C_6H_6).

9.77 Escriba las estructuras de Lewis para BrF_3, ClF_5 e IF_7. Identifique en cuáles de estos compuestos no se cumple la regla del octeto.

9.78 Escriba tres estructuras de resonancia razonables para el ion azida N_3^-, donde los átomos están ordenados como NNN. Muestre las cargas formales.

9.79 El grupo amida es fundamental para determinar la estructura de las proteínas:



Dibuje otra estructura de resonancia para este grupo. Muestre las cargas formales.

9.80 Dé un ejemplo de un ion o molécula que contenga Al y que, *a*) satisfaga la regla del octeto, *b*) tenga un octeto expandido, y *c*) tenga un octeto incompleto.

9.81 Dibuje cuatro estructuras de resonancia razonables para el ion PO_3F^{2-}. El átomo central de P está enlazado a los tres átomos de O y al átomo de F. Muestre las cargas formales.

9.82 Los esfuerzos para preparar compuestos estables de CF_2, LiO_2, $CsCl_2$, PI_5 en condiciones atmosféricas han fracasado. Sugiera alguna explicación.

9.83 Dibuje estructuras de resonancia razonables para los siguientes iones que contienen azufre: *a*) HSO_4^-, *b*) PO_4^{3-}, *c*) HSO_3^-, *d*) SO_3^{2-}. (*Sugerencia*: véase comentario de la página 354.)

9.84 Los siguientes enunciados ¿son falsos o verdaderos? *a*) Las cargas formales representan la separación real de cargas. *b*) El valor de $\Delta H°_{reacción}$ puede ser estimado a partir de las energías de enlace de reactivos y de productos. *c*) Todos los elementos del segundo periodo siguen la regla del octeto en sus compuestos. *d*) Las estructuras de resonancia de una molécula se pueden separar unas de otras.

9.85 Una regla para dibujar las estructuras de Lewis más probables es suponer que el átomo central invariablemente es menos electronegativo que los átomos que lo rodean. Explique a qué se debe esto.

9.86 Con la siguiente información y, dado que la energía de enlace promedio C—H es 414 kJ/mol, calcule la entalpía estándar de formación del metano (CH_4).



$$C(s) \longrightarrow C(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 716 \text{ kJ}$$



$$2H_2(g) \longrightarrow 4H(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 872.8 \text{ kJ}$$

9.87 Desde el punto de vista energético, explique cuál de las siguientes reacciones sucederá con más facilidad.



a) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + H(g)$



b) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g)$

(*Sugerencia*: consulte tabla 9.4 y suponga que la energía de enlace promedio C—Cl es 338 kJ/mol.)

9.88 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene el enlace nitrógeno-nitrógeno más corto? N_2H_4, N_2O, N_2, N_2O_4. Explique su respuesta.

9.89 La mayor parte de los ácidos orgánicos se representan como RCOOH, donde COOH es el grupo carboxilo y R es el resto de la molécula. (Por ejemplo, R es CH_3 en el ácido acético, CH_3COOH.) *a*) Dibuje una estructura de Lewis para el grupo carboxilo. *b*) Tras la ionización, el grupo carboxilo se convierte en el grupo carboxilato, COO^-. Dibuje las estructuras de resonancia para el grupo carboxilato.

9.90 ¿Cuáles de las especies siguientes son isoelectrónicas? NH_4^+, C_6H_6, CO, CH_4, N_2, $B_3N_3H_6$.

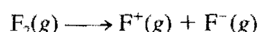
9.91 Las siguientes especies se han detectado en el espacio interestelar: *a*) CH, *b*) OH, *c*) C_2, *d*) HNC, *e*) HCO. Dibuje estructuras de Lewis para estas especies e indique si son diamagnéticas o paramagnéticas.

9.92 El ion amiduro NH_2^- es una base de Brønsted. Represente la reacción entre este ion y el agua.

9.93 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: *a*) tetrafluoroetileno (C_2F_4), *b*) propano (C_3H_8), *c*) butadieno ($CH_2CHCHCH_2$), *d*) propino (CH_3CCH), *e*) ácido benzoico (C_6H_5COOH). (Para dibujar la estructura del C_6H_5COOH, sustituya un átomo de H en el benceno con un grupo COOH.)

9.94 El ion triyoduro (I_3^-) en el que los átomos de I están arreglados en línea recta es estable, pero el correspondiente ion F_3^- no existe. Explique por qué.

9.95 Compare la energía de enlace en el F_2 con el cambio de energía para el proceso siguiente:



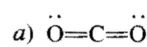
$$F_2(g) \longrightarrow F^+(g) + F^-(g)$$

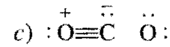
¿Cuál es la disociación preferente para el F_2, desde el punto de vista energético?

9.96 El isocianato de metilo (CH_3NCO) es una materia prima para fabricar pesticidas. En diciembre de 1984, el agua que se filtró en un tanque de una planta química en el que se almacenaba esta sustancia produjo una nube tóxica que mató a miles de personas en Bopal, India. Dibuje las estructuras de Lewis para el CH_3NCO y muestre las cargas formales.

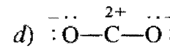
9.97 Se cree que las moléculas de nitrato de cloro ($ClONO_2$) promueven la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera sobre la Antártida. Dibuje una estructura de Lewis razonable para esta molécula.

9.98 A continuación se muestran algunas estructuras de resonancia para la molécula de CO_2. Explique por qué algunas de ellas probablemente no son relevantes para describir los enlaces en esta molécula.

a) 

c) 

b) 

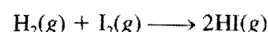
d) 

9.99 Para cada una de las siguientes moléculas orgánicas dibuje una estructura de Lewis donde los átomos de carbono estén enlazados entre sí por enlaces sencillos: *a*) C_2H_6, *b*) C_4H_{10}, *c*) C_5H_{12}. Para *b*) y *c*), muestre sólo las estructuras en las que cada átomo de C esté enlazado a no más de dos átomos de carbono.

9.100 Dibuje estructuras de Lewis para los siguientes compuestos de clorofluorocarbonos (CFC), los cuales son parcialmente responsables de la disminución del ozono en la estratosfera: *a*) $CFCl_3$, *b*) CF_2Cl_2, *c*) CHF_2Cl, *d*) CF_3CHF_2.

9.101 Dibuje las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas orgánicas: C_2H_3F, C_3H_6, C_4H_8. En cada una existe un enlace C═C, y los demás átomos de carbono están unidos por enlaces C—C.

9.102 Calcule el valor de ΔH° de la reacción:



$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

utilizando *a*) la ecuación (9.4) y *b*) la ecuación (6.8). El ΔH_f° para el $I_2(g)$ es 61.0 kJ/mol.

9.103 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: *a*) metanol (CH_3OH); *b*) etanol (CH_3CH_2OH); *c*) tetraetilo de plomo [$Pb(CH_2CH_3)_4$], el cual se usa en la "gasolina con plomo", *d*) metilamina (CH_3NH_2), usado en el bronceado; *e*) gas mostaza ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$), un gas venenoso utilizado en la Primera Guerra Mundial; *f*) urea [$(NH_2)_2CO$], un fertilizante, y *g*) glicina (NH_2CH_2COOH), un aminoácido.

9.104 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes cuatro especies isoelectrónicas; *a*) CO, *b*) NO^+, *c*) CN^-, *d*) N_2. Muestre las cargas formales.

9.105 El oxígeno forma tres tipos de compuestos iónicos en los que los aniones son óxido (O^{2-}), peróxido (O_2^{2-}) y superóxido (O_2^-). Dibuje las estructuras de Lewis de estos iones.

9.106 Indique qué tan correcto es el enunciado "todos los compuestos que contienen un átomo de gas noble violan la regla del octeto".

9.107 Escriba tres estructuras de resonancia para *a*) el ion cianato (NCO^-) y *b*) el ion isocianato (CNO^-). En cada caso, organice las estructuras de resonancia en orden creciente de importancia.

9.108 *a*) A partir de los datos siguientes, calcule la energía de enlace del ion F_2^-.



$$F_2(g) \longrightarrow 2F(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 156.9 \text{ kJ}$$



$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 333 \text{ kJ}$$



$$F_2^-(g) \longrightarrow F_2(g) + e^- \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 290 \text{ kJ}$$

b) Explique la diferencia entre las energías de enlace de F_2 y F_2^-.

9.109 El concepto de resonancia en ocasiones se describe por la analogía de una mula, que es una cruza entre un caballo y una burra. Compare esta analogía con la utilizada en este capítulo, sobre la descripción de un rinoceronte como la cruza entre un grifón y un unicornio. ¿Cuál sería la descripción más apropiada y por qué razón?

9.110 ¿Cuáles son las otras dos razones para elegir la opción *b*) en el ejemplo 9.7?

9.111 En el recuadro La Química en acción de la página 353 sobre el óxido nítrico, se dice que éste es una de las aproximadamente diez moléculas estables más pequeñas que se conocen. Con lo que se ha aprendido hasta ahora, escriba todas las moléculas diatómicas que conozca, nómbrelas y dibuje sus estructuras de Lewis.

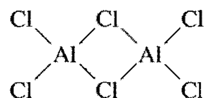
9.112 La distancia del enlace N—O en el óxido nítrico es de 115 pm, lo cual es intermedio entre un enlace triple (106 pm) y uno doble (120 pm). *a*) Dibuje dos estructuras de resonancia para el NO y explique su importancia relativa. *b*) ¿Es posible dibujar una estructura de resonancia que tenga un enlace triple entre los átomos?

9.113 Aunque el dióxido de nitrógeno (NO_2) es un compuesto estable, hay la tendencia para que dos de estas moléculas se combinen y formen el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Explique la razón de esto y dibuje cuatro estructuras de resonancia para N_2O_4 que muestren las cargas formales.

9.114 Otra posible estructura básica para el ion CO_3^{2-} (carbonato), además de la que se mostró en el ejemplo 9.5, es O C O O. ¿Por qué no se utiliza esta estructura para representar el ion CO_3^{2-}?

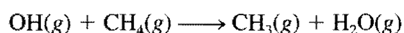
9.115 Dibuje una estructura de Lewis para el pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) donde cada átomo de N esté enlazado a tres átomos de O.

9.116 En la fase gaseosa, el cloruro de aluminio existe como dímero (una unidad de dos) con la fórmula Al_2Cl_6. Su estructura básica está dada por:



Complete la estructura de Lewis y señale los enlaces covalentes coordinados en la molécula.

9.117 El radical hidroxilo (OH) desempeña una función importante en la química de la atmósfera. Es muy reactivo y tiende a combinarse con un átomo de H de otros compuestos, con lo que éstos se degradan. Por ello, en ocasiones al OH se le conoce como un radical "detergente", ya que ayuda a limpiar la atmósfera. *a*) Escriba la estructura de Lewis para este radical. *b*) Revise la tabla 9.4 para explicar por qué el radical tiene mayor afinidad por los átomos de H. *c*) Obtenga un valor aproximado del cambio de entalpía para la siguiente reacción:



$$OH(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + H_2O(g)$$

d) El radical se genera cuando la luz solar choca con el vapor de agua. Calcule la máxima longitud de onda (en nanómetros) necesaria para romper un enlace O—H en el H_2O.

9.118 Los experimentos muestran que se necesitan 1 656 kJ/mol para romper todos los enlaces del metano (CH_4) y 4 006 kJ/mol para romper todos los enlaces en el propano (C_3H_8). Con estos datos, calcule la energía promedio del enlace C—C.

9.119 Dibuje tres estructuras de resonancia del dióxido de azufre (SO_2). Indique cuáles son las estructuras más probables. (*Sugerencia*: véase ejemplo 9.11.)

9.120 El cloruro de vinilo (C_2H_3Cl) se distingue del etileno (C_2H_4) en que uno de los átomos de H está sustituido por un átomo de Cl. El cloruro de vinilo se utiliza para preparar policloruro de vinilo, un polímero importante para fabricar tuberías. *a*) Dibuje la estructura de Lewis del cloruro de vinilo. *b*) La unidad repetida en el policloruro de vinilo es —CH_2—CHCl—. Dibuje una parte de la molécula que señale tres de estas unidades repetidas. *c*) Calcule el cambio de entalpía cuando 1.0×10^3 kg de cloruro de vinilo forman policloruro de vinilo.

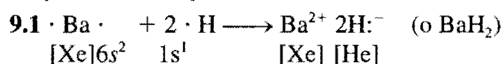
9.121 En 1988, un grupo de científicos que trabajaban con un tipo especial de microscopio electrónico lograron medir la fuerza necesaria para romper un *solo* enlace químico. Si se necesitaron 2.0×10^{-9} N para romper un enlace C—Si, calcule la energía de enlace en kJ/mol. Suponga que la distancia del enlace aumentó en 2 Å (2×10^{-10} m) antes de romperse.

9.122 El químico americano Robert S. Mulliken propuso una definición distinta para la electronegatividad (EN) de un elemento, dada por

$$EN = \frac{IE + EA}{2}$$

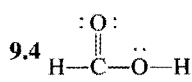
donde IE es la primera energía de ionización y EA es la afinidad electrónica del elemento. A partir de esta ecuación determine los valores de electronegatividad para O, F y Cl. Compare las electronegatividades de estos elementos en la escala de Mulliken y en la escala de Pauling. (Para convertir estos valores a la escala de Pauling, divida cada valor de EN entre 230 kJ/mol.)

Respuestas a los ejercicios

9.1 
$$\cdot Ba \cdot + 2 \cdot H \longrightarrow Ba^{2+}\ 2H:^- \quad (o\ BaH_2)$$
$[Xe]6s^2$ $1s^1$ [Xe] [He]

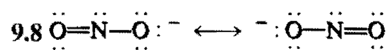
9.2 *a*) Iónico, *b*) covalente polar, *c*) covalente.

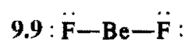
9.3 
S=C=S

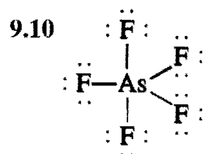
9.4 

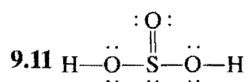
9.5  [O=N—O:]$^-$ **9.6** O=N—O:$^-$

9.7  H—C≡N:

9.8 

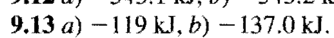
9.9 

9.10 

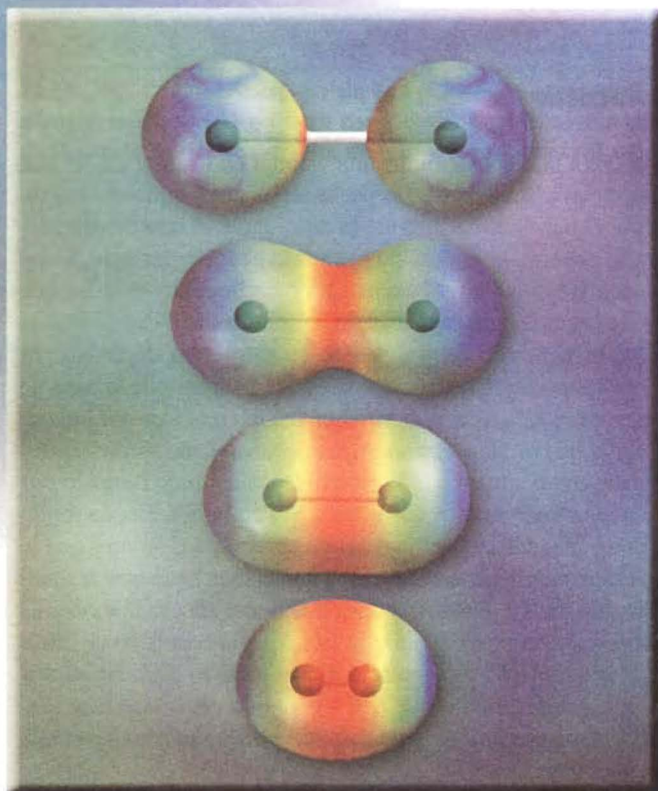
9.11 



9.12 *a*) −543.1 kJ, *b*) −543.2 kJ.



9.13 *a*) −119 kJ, *b*) −137.0 kJ.



Acumulación de la densidad electrónica (en rojo) entre dos núcleos de hidrógeno a medida que los átomos de hidrógeno se aproximan entre sí para formar una molécula de hidrógeno.

CAPÍTULO 10

Enlace químico II: geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos

Introducción

En el capítulo 9 se estudió el enlace en términos de la teoría de Lewis. En este capítulo se estudiará la forma, o geometría, de las moléculas. La geometría tiene una influencia importante en las propiedades físicas y químicas de las moléculas como, por ejemplo, punto de fusión, punto de ebullición y reactividad. Se verá cómo se puede predecir la forma de las moléculas con bastante exactitud utilizando un método sencillo que se basa en las estructuras de Lewis.

La teoría de Lewis sobre el enlace químico, a pesar de ser útil y fácil de aplicar, no indica cómo y por qué se forman los enlaces. Una interpretación adecuada del enlace proviene de la mecánica cuántica. Por esa razón, en la segunda parte de este capítulo se aplicará la mecánica cuántica al estudio de la geometría y la estabilidad de las moléculas.

10.1 Geometría molecular

La geometría molecular se refiere a la disposición tridimensional de los átomos de una molécula. La geometría de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas como, por ejemplo, el punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad y el tipo de reacciones en que pueden participar. En general, la longitud y el ángulo de los enlaces se deben determinar en forma experimental. Sin embargo, existe un procedimiento sencillo que permite predecir la geometría de las moléculas o iones con bastante éxito, si se conoce el número de electrones que rodean al átomo central, según su estructura de Lewis. El fundamento de este enfoque es la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia de un átomo se repelen entre sí. La ***capa de valencia*** es *la capa externa ocupada por electrones en un átomo; contiene los electrones que generalmente están involucrados en el enlace.* En un enlace covalente un par de electrones, a menudo llamado *par enlazante*, es el responsable de mantener dos átomos juntos. Sin embargo, en una molécula poliatómica, donde hay dos o más enlaces entre el átomo central y los átomos que lo rodean, la repulsión entre los electrones de diferentes pares enlazantes hace que se mantengan lo más alejados que sea posible. La geometría que finalmente adopta la molécula (definida por la posición de todos los átomos) es aquella en la que la repulsión es mínima. Este enfoque para estudiar la geometría molecular se llama ***modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)***, ya que *explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central en términos de la repulsión electrostática entre dichos pares.*

El término "átomo central" se refiere a un átomo que no es terminal en una molécula poliatómica.

Dos reglas generales para la aplicación del modelo RPECV son:


RPECV

- Al considerar la repulsión de los pares electrónicos, los dobles y los triples enlaces se pueden tratar como si fueran enlaces sencillos. Éste es un buen enfoque con propósitos cualitativos. Sin embargo, se debe observar que, en realidad, los enlaces múltiples son "mayores" que los enlaces sencillos; es decir, como hay dos o tres enlaces entre dos átomos, la densidad electrónica ocupa mayor espacio.
- Si una molécula tiene dos o más estructuras resonantes, es posible aplicar el modelo RPEVC a cualquiera de ellas. Por lo general las cargas formales no se muestran.

Con este modelo en mente, se puede predecir la geometría de las moléculas (e iones) de manera sistemática. Para lograrlo, es conveniente dividir las moléculas en dos categorías, dependiendo de la presencia o ausencia de pares electrónicos libres en el átomo central.

Moléculas en las que el átomo central no tiene pares de electrones libres

Para simplificar, se considerarán moléculas que contengan átomos sólo de dos elementos, A y B, de los cuales A es el átomo central. Estas moléculas tienen la fórmula general AB_x, donde x es un entero 2, 3, ... (Si $x = 1$, se tiene una molécula diatómica AB que, por definición, es lineal.) En la gran mayoría de los casos, x está entre 2 y 6.

En la tabla 10.1 se muestran cinco posibles distribuciones de pares electrónicos alrededor del átomo central A. Como resultado de la repulsión mutua, los pares electrónicos se alejan lo más posible entre sí. Observe que la tabla muestra la distribución de los pares electrónicos pero no la posición de los átomos alrededor del átomo central. Las moléculas en las que el átomo central no tiene pares libres tienen una de estas cinco distribuciones de pares enlazantes. Utilizando la tabla 10.1 como referencia, se estudiará la geometría de las moléculas con fórmulas AB_2, AB_3, AB_4, AB_5 y AB_6.

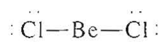
Tabla 10.1 Distribución de los pares de electrones alrededor de un átomo central (A) en una molécula, y geometría de algunos iones y moléculas sencillas en las que el átomo central no tiene pares libres

Número de pares de electrones	Distribución de los pares de electrones*	Geometría molecular*	Ejemplos
2	180° Lineal	B—A—B Lineal	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	120° Trigonal plana	Trigonal plana	BF_3
4	109.5° Tetraédrica	Tetraédrica	CH_4, NH_4^+
5	90° 120° Bipiramidal trigonal	Bipiramidal trigonal	PCl_5
6	90° 90° Octaédrica	Octaédrica	SF_6

* *Las líneas con color sólo se utilizan para mostrar la forma global, no representan enlaces.*

AB_2: Cloruro de berilio ($BeCl_2$)

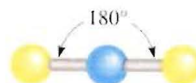
La estructura de Lewis del cloruro de berilio en estado gaseoso es



Debido a que los pares enlazantes se repelen entre sí, deben estar en los extremos opuestos de una línea recta para estar tan alejados como sea posible. Así, es posible predecir

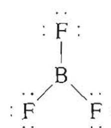
que el ángulo del ClBeCl es de 180° y la molécula es lineal (véase la tabla 10.1). El modelo de "esferas y barras" del $BeCl_2$ es

Las esferas azules y amarillas se utilizan para los átomos en general.

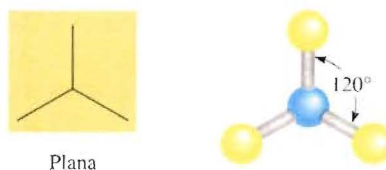


AB_3: Trifluoruro de boro (BF_3)

El trifluoruro de boro contiene tres enlaces covalentes, o pares enlazantes. En la distribución más estable, los tres enlaces BF apuntan hacia los vértices de un triángulo equilátero con el B en el centro del triángulo:



De acuerdo con la tabla 10.1, la geometría del BF_3 es *trigonal plana* porque los tres átomos terminales están en los vértices de un triángulo equilátero, que es plano:

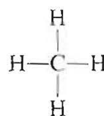


Plana

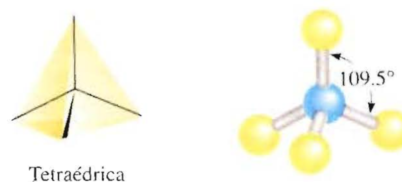
Entonces, cada uno de los tres ángulos FBF es de 120°, y los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano.

AB_4: Metano (CH_4)

La estructura de Lewis del metano es:



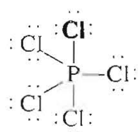
Debido a que hay cuatro pares enlazantes, la geometría del CH_4 es tetraédrica (véase la tabla 10.1). Un *tetraedro* tiene cuatro lados (el prefijo *tetra* significa "cuatro"), o cuatro caras, siendo todas triángulos equiláteros. En una molécula tetraédrica, el átomo central (en este caso el C) se localiza en el centro del tetraedro y los otros cuatro átomos están en los vértices. Los ángulos de enlace son de 109.5°.



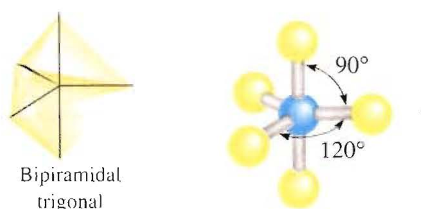
Tetraédrica

AB_5: Pentacloruro de fósforo (PCl_5)

La estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo (en fase gaseosa) es



La única forma de reducir las fuerzas de repulsión entre los cinco pares enlazantes es distribuir los enlaces PCl en forma de una bipirámide trigonal (véase la tabla 10.1). Una bipirámide trigonal se forma al unir por la base dos tetraedros:

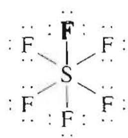


Bipiramidal trigonal

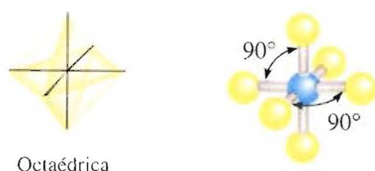
El átomo central (en este caso el P) está en el centro del triángulo común con los átomos que le rodean colocados en los cinco vértices de la bipirámide trigonal. Se dice que los átomos que se localizan arriba y abajo del plano triangular ocupan posiciones *axiales*, y los que se localizan en el plano triangular ocupan posiciones *ecuatoriales*. El ángulo entre cualquiera de los enlaces ecuatoriales es de 120°; el que se forma entre un enlace axial y uno ecuatorial es de 90°, y el que se forma entre dos enlaces axiales es de 180°.

AB_6: Hexafluoruro de azufre (SF_6)

La estructura de Lewis del hexafluoruro de azufre es



La distribución más estable para los seis pares enlazantes SF es en forma de un octaedro, como se muestra en la tabla 10.1. Un octaedro tiene ocho lados (el prefijo *octa* significa "ocho"), y se forma uniendo por la base dos pirámides de base cuadrada. El átomo central (en este caso el S) está en el centro de la base cuadrada y los átomos que lo rodean se encuentran en los seis vértices. Todos los ángulos de enlace son de 90°, excepto el que se forma entre el átomo central y los dos átomos diametralmente opuestos entre sí. Este ángulo es de 180°. Debido a que en una molécula octaédrica los seis enlaces son equivalentes, no se pueden utilizar los términos "axial" y "ecuatorial" como en el caso de una molécula bipiramidal trigonal.



Octaédrica

Moléculas en las que el átomo central tiene uno o más pares de electrones libres

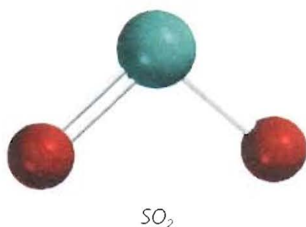
La determinación de la geometría de una molécula resulta más complicada si el átomo central tiene pares tanto libres como enlazantes. En estas moléculas hay tres tipos de fuerzas de repulsión: entre pares enlazantes, entre pares libres y entre un par enlazante y uno libre. En general, de acuerdo con el modelo RPECV, las fuerzas de repulsión disminuyen según el siguiente orden:

repulsión de par libre contra par libre > repulsión de par libre contra par enlazante > repulsión de par enlazante contra par enlazante

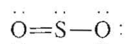
Los electrones de un enlace están unidos por las fuerzas de atracción que ejercen los núcleos de los dos átomos enlazados. Estos electrones tienen menor "distribución espacial" que los pares libres; es decir, ocupan menos espacio que los pares libres, los cuales están asociados sólo a un átomo en particular. Debido a que un par de electrones libres en una molécula ocupa más espacio, experimenta mayor repulsión hacia otros pares libres y hacia los pares enlazantes. Para identificar el número total de pares enlazantes y pares libres, se designarán las moléculas con pares libres como AB_xE_y, donde A es el átomo central, B es un átomo de los alrededores y E es un par libre sobre A. Tanto x como y son números enteros; $x = 2, 3, \ldots$, y $y = 1, 2, \ldots$ Así, los valores de x y de y indican el número de átomos que rodean al átomo central y el número de pares libres sobre el átomo central, respectivamente. La molécula más sencilla de este tipo debe ser una molécula triatómica con un par libre sobre el átomo central, y su fórmula es AB_2E.

Como se muestra en los siguientes ejemplos, en la mayoría de los casos la presencia de pares libres sobre el átomo central dificulta la predicción exacta de los ángulos de enlace.

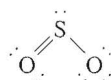
AB_2E: Dióxido de azufre (SO_2)


SO_2

La estructura de Lewis del dióxido de azufre es



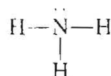
Debido a que en el modelo RPECV se tratan los dobles enlaces como si fueran sencillos, la molécula de SO_2 se puede visualizar como un átomo central de S con tres pares de electrones. De éstos, dos son pares enlazantes y uno es un par libre. En la tabla 10.1 se ve que la distribución de los tres pares de electrones es trigonal plana. Pero, debido a que uno de los pares de electrones es un par libre, la molécula de SO_2 tiene forma "angular".



Debido a que la repulsión par libre contra par enlazante es mayor que la repulsión par enlazante contra par enlazante, los dos enlaces azufre-oxígeno se acercan ligeramente y el ángulo OSO es menor de 120°.

AB_3E: Amoniaco (NH_3)

La molécula de amoniaco contiene tres pares enlazantes y un par libre:



Como se muestra en la tabla 10.1, la distribución global para cuatro pares de electrones es tetraédrica. Pero en el NH_3 uno de los pares de electrones es un par libre, por lo que la

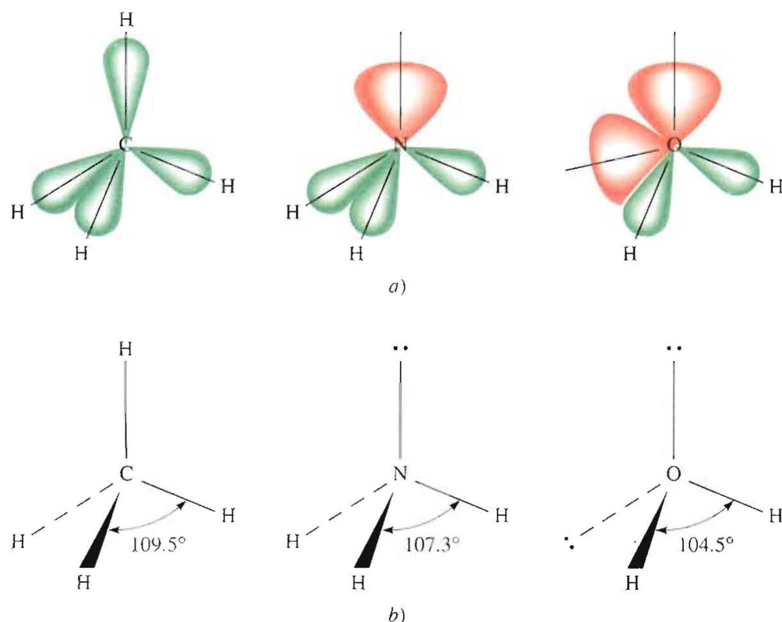
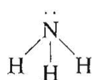


FIGURA 10.1 *a) Tamaños relativos de los pares enlazantes y los pares libres en CH_4, NH_3 y H_2O. b) Los ángulos de enlace en CH_4, NH_3 y H_2O. Observe que las líneas punteadas representan un eje de enlace detrás del plano del papel, la línea como cuña representa un eje de enlace delante del plano del papel, y las líneas continuas y angostas representan los enlaces en el plano del papel.*

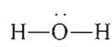
geometría del NH_3 es piramidal con base triangular (recibe este nombre porque parece una pirámide con el átomo de N en el ápice). Debido a que el par libre repele con más fuerza a los pares enlazantes, los tres pares enlazantes NH se acercan:



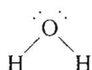
Así, el ángulo HNH en el amoniaco es menor que el ángulo tetraédrico ideal de 109.5° (véase la figura 10.1).

AB_2E_2: Agua (H_2O)

Una molécula de agua contiene dos pares enlazantes y dos pares libres:

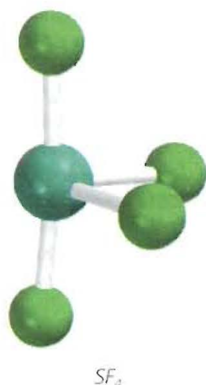


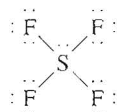
La distribución global de los cuatro pares de electrones en el agua es tetraédrica, al igual que en el amoniaco. Sin embargo, a diferencia de éste, el agua tiene dos pares libres sobre el átomo central de O. Estos dos pares libres tienden a alejarse entre sí lo más posible. Como consecuencia, los dos pares enlazantes OH se acercan más entre sí, por lo que se puede predecir una mayor desviación del ángulo tetraédrico que en el NH_3. Como se muestra en la figura 10.1, el ángulo HOH es 104.5°. La geometría del H_2O es angular:



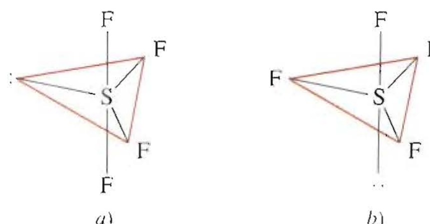
AB_4E: Tetrafluoruro de azufre (SF_4)

La estructura de Lewis del SF_4 es


SF_4



El átomo central de azufre tiene cinco pares de electrones, cuya distribución, de acuerdo con la tabla 10.1, es bipiramidal trigonal. Sin embargo, en la molécula de SF_4 uno de los pares de electrones es un par libre, por lo que la molécula debe tener una de las siguientes geometrías:

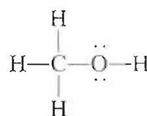


En *a*), el par libre ocupa una posición ecuatorial, y en *b*) ocupa una posición axial. La posición axial tiene tres pares de electrones vecinos a 90° y uno a 180°, mientras que la posición ecuatorial tiene dos pares de electrones vecinos a 90° y los otros dos a 120°. La repulsión es menor en *a*), por lo que la estructura observada experimentalmente es *a*). Algunas veces esta forma se describe como un tetraedro distorsionado (o un cuadrado doblado, o forma de "sube y baja"). El ángulo entre el átomo de F axial y el S es de 186° y el ángulo entre los átomos de F ecuatoriales y el S es de 116°.

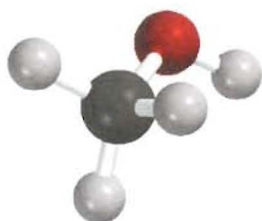
En la tabla 10.2 se muestra la geometría de moléculas sencillas en las que el átomo central tiene uno o más pares libres, incluyendo algunas que no se han descrito.

Geometría de moléculas con más de un átomo central

Hasta aquí se ha estudiado la geometría de las moléculas que tienen sólo un átomo central. La geometría global de las moléculas con más de un átomo central es difícil de definir en la mayoría de los casos. Con frecuencia se puede describir sólo la forma alrededor de cada átomo central. Por ejemplo, considere el metanol, CH_3OH, cuya estructura de Lewis es



Los dos átomos centrales (no terminales) en el metanol son C y O. Los tres pares enlazantes CH y el par enlazante CO tienen una distribución tetraédrica en torno al átomo de C. El ángulo de los enlaces HCH y OCH es aproximadamente de 109°. El átomo de O en este caso se parece al del agua, que tiene dos pares libres y dos pares enlazantes. Por tanto, la parte HOC de la molécula es angular y el ángulo HOC es aproximadamente igual a 105° (figura 10.2).


FIGURA 10.2 *La geometría del CH_3OH.*

Reglas para la aplicación del modelo RPECV

Después de estudiar la geometría de las moléculas en dos categorías (átomos centrales con y sin pares libres), considere las siguientes reglas para aplicar el modelo RPECV a todo tipo de moléculas:

Tabla 10.2 Geometría de iones y moléculas sencillas en las cuales el átomo central tiene uno o más pares libres

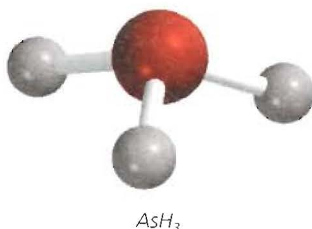
Tipo de molécula	Número total de pares de electrones	Número de pares enlazantes	Número de pares libres	Distribución de pares de electrones*	Geometría	Ejemplos
AB_2E	3	2	1	Trigonal plana	Angular	SO_2
AB_3E	4	3	1	Tetraédrica	Piramidal trigonal	NH_3
AB_2E_2	4	2	2	Tetraédrica	Angular	H_2O
AB_4E	5	4	1	Bipiramidal trigonal	Tetraedro distorsionado (o de "sube y baja")	SF_4
AB_3E_2	5	3	2	Bipiramidal trigonal	Forma de T	ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	Bipiramidal trigonal	Lineal	I_3^-
AB_5E	6	5	1	Octaédrica	Bipiramidal cuadrada	BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	Octaédrica	Cuadrada plana	XeF_4

*Las líneas en color se utilizan para mostrar la forma global, no son enlaces.



- Se escribe la estructura de Lewis de la molécula, considerando únicamente los pares de electrones alrededor del átomo central (es decir, el átomo que está unido a más de un átomo).
- Se cuenta el número de pares de electrones que rodean al átomo central (pares enlazantes y pares libres). Los dobles y triples enlaces se consideran como si fueran enlaces sencillos. Hay que consultar la tabla 10.1 para predecir la distribución global de los pares de electrones.
- Se utilizan las tablas 10.1 y 10.2 para predecir la geometría de la molécula.
- Para predecir los ángulos de enlace, observe que un par libre repele a otro par libre o a un par enlazante con más fuerza que un par enlazante repele a otro par enlazante. Recuerde que no es sencillo predecir los ángulos de enlace con exactitud cuando el átomo central posee uno o más pares libres.

Con el modelo RPECV es posible hacer predicciones confiables en cuanto a la geometría de una gran variedad de estructuras moleculares. Los químicos utilizan el modelo RPECV debido a su sencillez. A pesar de que se han hecho algunas consideraciones teóricas con respecto al papel de la "repulsión del par de electrones" en la determinación real de las formas moleculares, la suposición de que sí las determina ha conducido a predicciones útiles (y generalmente confiables). No es necesario conocer más del modelo en esta etapa del estudio de la química. En el ejemplo 10.1 se muestra la aplicación del modelo RPECV.

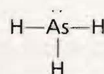


AsH_3

Ejemplo 10.1 Utilice el modelo de RPECV y prediga la geometría de las siguientes moléculas e iones: *a)* AsH_3, *b)* OF_2, *c)* $AlCl_4^-$, *d)* I_3^-, *e)* C_2H_4.

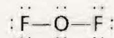
Razonamiento y solución Para predecir la geometría mediante el modelo RPECV, es necesario dibujar la estructura de Lewis del compuesto y centrarse sólo en los pares libres en el átomo central.

a) La estructura de Lewis del AsH_3 es



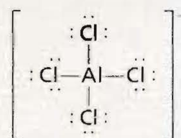
Esta molécula tiene tres pares enlazantes y un par libre, una combinación semejante a la del amoniaco. Como consecuencia, la geometría del AsH_3 es piramidal trigonal, al igual que el NH_3. No es posible predecir con exactitud el ángulo HAsH, pero se sabe que debe ser menor de 109.5° debido a que la repulsión de los pares de electrones enlazantes por el par libre que se localiza sobre el As es mayor que la repulsión entre pares enlazantes.

b) La estructura de Lewis del OF_2 es

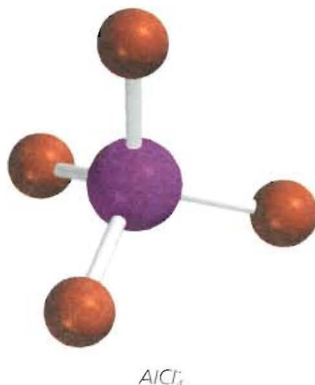


Debido a que hay dos pares libres en el átomo de O, la molécula de OF_2 debe tener una forma angular, como en el caso del H_2O. Nuevamente, lo único que se puede asegurar con respecto al ángulo FOF es que es menor de 109.5°, puesto que la fuerza de repulsión es mayor entre los pares libres y los pares enlazantes.

c) La estructura de Lewis del $AlCl_4^-$ es



Debido a que el átomo central de Al no tiene pares libres, los cuatro enlaces Al—Cl son equivalentes, el ion $AlCl_4^-$ debe ser tetraédrico, y todos los ángulos ClAlCl deben medir 109.5°.



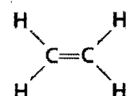
$AlCl_4^-$

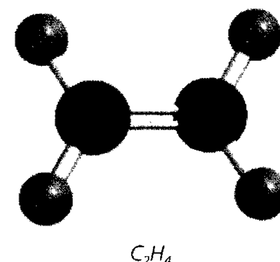
d) La estructura de Lewis del I_3^- es



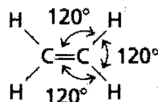
El átomo central de I tiene dos pares enlazantes y tres pares libres. En la tabla 10.2 se observa que los tres pares libres están en el mismo plano triangular, por lo que el ion I_3^- debe ser lineal.

e) La estructura de Lewis del C_2H_4 es





El enlace C=C se trata como si fuera un enlace sencillo. Debido a que no hay pares libres presentes, la distribución alrededor de cada átomo de C tiene forma trigonal plana, como en el BF_3, analizado previamente. Así, todos los ángulos de enlace que se predicen para el C_2H_4 son de 120°.



Comentario 1) El ion I_3^- es una de las pocas estructuras para las que el ángulo de enlace (180°) se puede predecir con exactitud a pesar de que el átomo central contiene pares libres. 2) En el C_2H_4, los seis átomos se encuentran en el mismo plano. La geometría global plana no se puede predecir con el modelo RPECV, aunque más adelante se verá por qué esta molécula prefiere la planaridad. En realidad, los ángulos son cercanos aunque no iguales a 120° porque los enlaces no son equivalentes.

Problemas similares: 10.7, 10.8, 10.9.

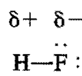
Ejercicio Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría de *a*) $SiBr_4$, *b*) CS_2 y *c*) NO_3^-.

10.2 Momento dipolar

En la sección 9.4 se aprendió que el fluoruro de hidrógeno es una molécula covalente con un enlace polar. Hay un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F porque el átomo de F es más electronegativo que el átomo de H (véase la figura 9.4). El desplazamiento de la densidad electrónica se simboliza con una flecha cruzada (⟼) sobre la estructura de Lewis para indicar la dirección del desplazamiento. Por ejemplo,



La separación de cargas resultante se representa como



donde δ (delta) denota una carga parcial. Esta separación de cargas queda confirmada en un campo eléctrico (figura 10.3). Cuando se conecta el campo, las moléculas de HF orientan su extremo negativo hacia la placa positiva, y su extremo positivo hacia la placa negativa. Es posible detectar esta alineación de las moléculas en forma experimental.

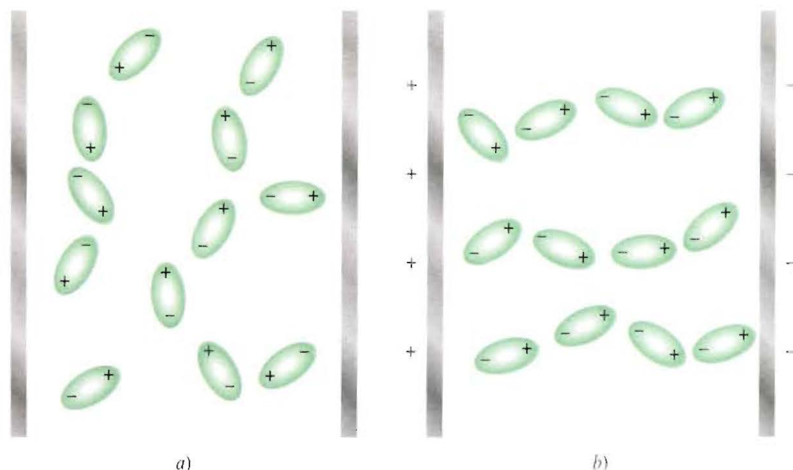


FIGURA 10.3 *Comportamiento de moléculas polares a) en ausencia de un campo eléctrico externo y b) en presencia de un campo eléctrico externo. El campo eléctrico no afecta a las moléculas no polares.*

Una medida cuantitativa de la polaridad de un enlace es su ***momento dipolar*** (μ), que es *el producto de la carga Q y la distancia r entre las cargas:*

$$\mu = Q \times r \tag{10.1}$$

En una molécula diatómica, como HF, la carga Q es igual a δ+ y δ−.

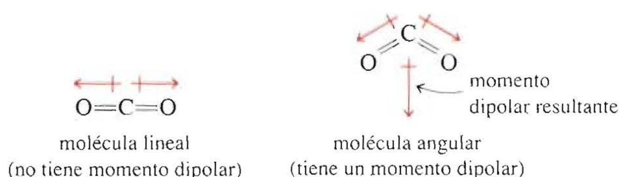
Para mantener la neutralidad eléctrica, las cargas en ambos extremos de una molécula diatómica eléctricamente neutra deben ser iguales en magnitud y de signo opuesto. Sin embargo, en la ecuación (10.1) Q se refiere sólo a la magnitud de la carga y no a su signo, por lo que μ siempre es positiva. El momento dipolar generalmente se expresa en unidades debye (D), así llamadas por Peter Debye.[1] El factor de conversión es

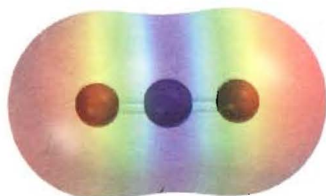
$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

donde C es coulombio y m es metro.

Polaridad de moléculas

Las moléculas diatómicas que contienen átomos de elementos *diferentes* (por ejemplo HCl, CO y NO) *tienen momento dipolar* y se dice que son ***moléculas polares***. Las moléculas diatómicas que contienen átomos del *mismo* elemento (por ejemplo H_2, O_2 y F_2) son ejemplos de ***moléculas no polares*** porque *no presentan momento dipolar*. El momento dipolar de una molécula formada por tres o más átomos, está determinado tanto por la polaridad de sus enlaces como por su geometría. La presencia de enlaces polares no necesariamente implica que la molécula presenta un momento dipolar. El dióxido de carbono (CO_2), por ejemplo, es una molécula triatómica, por lo que su geometría puede ser lineal o angular:





Cada enlace carbono-oxígeno es polar, con la densidad electrónica desplazada hacia el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. Sin embargo, la geometría lineal de la molécula hace que se cancelen los momentos dipolares de los dos enlaces.

Las flechas muestran el desplazamiento de la densidad electrónica desde el átomo de carbono, que es menos electronegativo, hasta el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. En cada caso, el momento dipolar de la molécula completa es la resultante de los dos *momentos de enlace*, es decir, de los momentos dipolares individuales de

[1] Peter Joseph William Debye (1884-1966). Químico y físico norteamericano de origen alemán. Debye hizo muchas contribuciones importantes al estudio de la estructura molecular, de la química de los polímeros, análisis de rayos X y de disoluciones electrolíticas. Recibió el premio Nobel de Química en 1936.

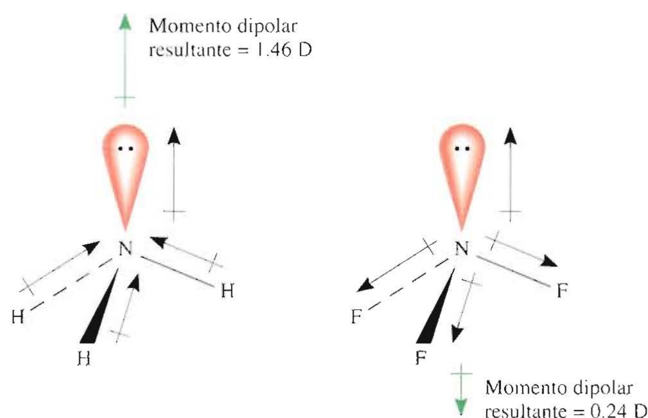


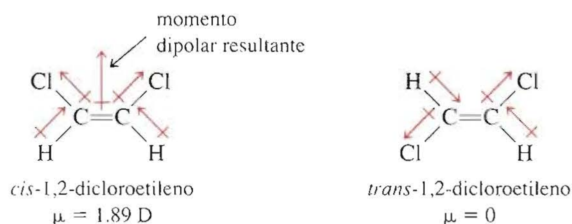
FIGURA 10.4 *Momentos de enlace y momentos dipolares resultantes en NH_3 y NF_3.*

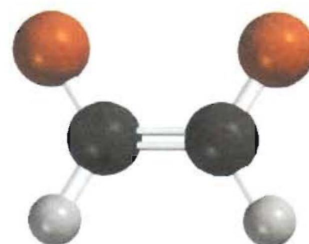
los enlaces polares C=O. El momento de enlace es una *cantidad vectorial*, lo que significa que tiene tanto magnitud como dirección. El momento dipolo es igual a la suma vectorial de los momentos de enlace. Los dos momentos de enlace en el CO_2 son iguales en magnitud. Debido a que tienen direcciones opuestas en una molécula lineal de CO_2, la suma o momento dipolar resultante es cero. Por otra parte, si el CO_2 fuera una molécula angular, los dos momentos de enlace se reforzarían parcialmente entre sí, de tal manera que la molécula presentaría un momento dipolar. Experimentalmente se ha encontrado que el dióxido de carbono no presenta momento dipolar. Como consecuencia, se concluye que la molécula de dióxido de carbono es lineal. La naturaleza lineal del dióxido de carbono se ha confirmado con otras mediciones experimentales.

El modelo RPECV predice que la molécula de CO_2 es lineal.

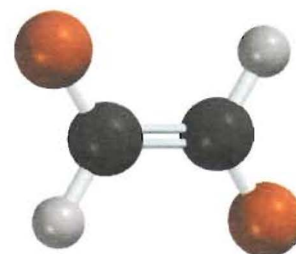
Ahora considere las moléculas de NH_3 y de NF_3 que se muestran en la figura 10.4. En ambos casos el átomo central de N tiene un par libre, cuya densidad de carga se aleja del átomo de nitrógeno. A partir de la figura 9.5 se sabe que el N es más electronegativo que el H, y que el F es más electronegativo que el N. Por esta razón, el desplazamiento de la densidad electrónica en el NH_3 es hacia el N, lo que contribuye a aumentar el momento dipolar, mientras que los momentos de enlace de NF se alejan del átomo de N y juntos compensan la contribución del par libre para el momento dipolar. Por tanto, el momento dipolo resultante en el NH_3 es mayor que en el NF_3.

Los momentos dipolares se pueden utilizar para distinguir entre moléculas que tienen la misma fórmula y estructuras diferentes. Por ejemplo, las dos moléculas siguientes existen; tienen la misma fórmula molecular ($C_2H_2Cl_2$) y el mismo número y tipo de enlaces, pero diferente estructura molecular:





cis-1,2-dicloroetileno



trans-1,2-dicloroetileno

Debido a que el *cis*-dicloroetileno es una molécula polar y el *trans*-dicloroetileno no lo es, se pueden diferenciar fácilmente mediante la medición del momento dipolar. Además, como se estudiará en el capítulo siguiente, la magnitud de las fuerzas intermoleculares está determinada parcialmente por el hecho de que las moléculas posean o no un momento dipolar. En la tabla 10.3 se muestran los momentos dipolares de algunas moléculas polares.

En el ejemplo 10.2 se muestra cómo predecir si una molécula posee un momento dipolar al conocer su geometría molecular.

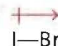
Tabla 10.3 Momentos dipolares de algunas moléculas polares

Molécula	Geometría	Momento dipolar (D)
HF	Lineal	1.92
HCl	Lineal	1.08
HBr	Lineal	0.78
HI	Lineal	0.38
H_2O	Angular	1.87
H_2S	Angular	1.10
NH_3	Piramidal	1.46
SO_2	Angular	1.60

Ejemplo 10.2 Prediga si cada una de las siguientes moléculas tiene un momento dipolar: *a*) IBr, *b*) BF_3 (trigonal plana), *c*) CH_2Cl_2 (tetraédrica).

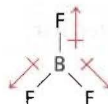
Razonamiento y solución Hay que recordar que el momento dipolar de una molécula depende tanto de la diferencia de la electronegatividad de los átomos presentes, como de su geometría.

a) Debido a que el IBr (bromuro de yodo) es diatómico, tiene una geometría lineal. El bromo es más electronegativo que el yodo (véase la figura 9.5), por lo que el IBr es polar, con el bromo en el extremo negativo.



Así, la molécula tiene un momento dipolar.

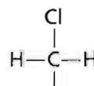
b) Debido a que el flúor es más electronegativo que el boro, cada enlace B—F en el BF_3 (trifluoruro de boro) es polar y los tres momentos de enlace son iguales. Sin embargo, la simetría de una forma trigonal plana significa que los tres momentos de enlace se cancelan exactamente entre sí:



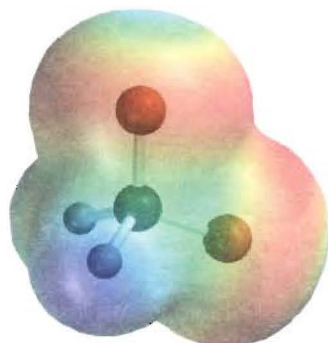
Una analogía sería empujar un objeto en las direcciones que muestran los tres momentos de enlace. Si las fuerzas son iguales, el objeto no se moverá.

Como consecuencia, el BF_3 no tiene momento dipolar; es una molécula no polar.

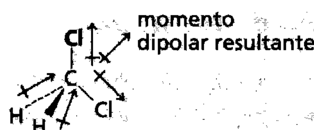
c) La estructura de Lewis del CH_2Cl_2 (cloruro de metileno) es



Esta molécula es semejante al CH_4 en que su forma global es tetraédrica. Sin embargo, debido a que no todos los enlaces son idénticos, hay tres ángulos diferentes: HCH, HCCl y ClCCl. Estos ángulos son cercanos, pero no iguales a 109.5°. Debido a que el cloro es más electronegativo que el carbono, el cual a su vez es más electronegativo que el hidrógeno, los momentos de enlace no se cancelan y la molécula posee un momento dipolar:



En el CH_2Cl_2 la densidad electrónica está desplazada hacia los átomos de Cl, que son electronegativos.



Por tanto, el CH_2Cl_2 es una molécula polar.

Problemas similares: 10.19, 10.21, 10.22.

Ejercicio ¿La molécula de $AlCl_3$ tiene un momento dipolar?

10.3 Teoría del enlace valencia

El modelo de RPECV basado sobre todo en las estructuras de Lewis, proporciona un método relativamente sencillo y directo para predecir la geometría de las moléculas. Pero, como se observó antes, la teoría de Lewis del enlace químico no explica con claridad por qué existen los enlaces químicos. La idea de relacionar la formación de un enlace covalente con el apareamiento de electrones constituyó un paso en la dirección correcta, pero no avanzó lo suficiente. Por ejemplo, la teoría de Lewis describe un enlace sencillo entre los átomos de H en el H_2 y entre los átomos de F en el F_2 esencialmente de la misma forma, como el apareamiento de dos electrones. Sin embargo, estas dos moléculas tienen energías de disociación de enlace así como longitudes de enlace muy diferentes (436.4 kJ/mol y 74 pm para el H_2 y 150.6 kJ/mol y 142 pm para el F_2). Éste y otros hechos no pueden explicarse por medio de la teoría de Lewis. Para una explicación más completa de la formación del enlace químico se debe recurrir a la mecánica cuántica. De hecho, el estudio del enlace químico en la mecánica cuántica proporciona también un medio para comprender la geometría molecular.

Hasta la fecha se utilizan dos teorías mecánico-cuánticas para describir la formación del enlace covalente y la estructura electrónica de las moléculas. La *teoría del enlace valencia (EV)* supone que los electrones de una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. Esto permite conservar la imagen de los átomos individuales tomando parte en la formación del enlace. La segunda teoría, denominada *teoría de los orbitales moleculares (OM)* propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos. Ninguna teoría explica perfectamente todos los aspectos del enlace, pero cada una contribuye a la comprensión de muchas de las propiedades moleculares que se observan.

Se empezará el estudio de la teoría del enlace valencia considerando la formación de una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H. La teoría de Lewis describe el enlace H—H en términos del apareamiento de los dos electrones de los átomos de H. Según la teoría del enlace valencia, el enlace covalente H—H se forma por el *solapamiento* de los dos orbitales 1*s* de los átomos de H. Solapamiento significa que los dos orbitales comparten una región común en el espacio.

¿Qué sucede cuando dos átomos de H se aproximan entre sí para formar un enlace? Al inicio, cuando los dos átomos están alejados lo suficiente, no hay interacción. Se dice que la energía potencial de este sistema (es decir, de los dos átomos de H) es cero. Conforme los átomos se aproximan uno al otro, cada electrón es atraído por el núcleo del otro átomo; al mismo tiempo, los electrones se repelen entre sí, y también los dos núcleos. Mientras los átomos todavía están separados, la atracción es mayor que la repulsión, por lo que la energía potencial del sistema *disminuye* (es decir, se vuelve negativa) a medida que los átomos se acercan (figura 10.5). Esta tendencia continúa

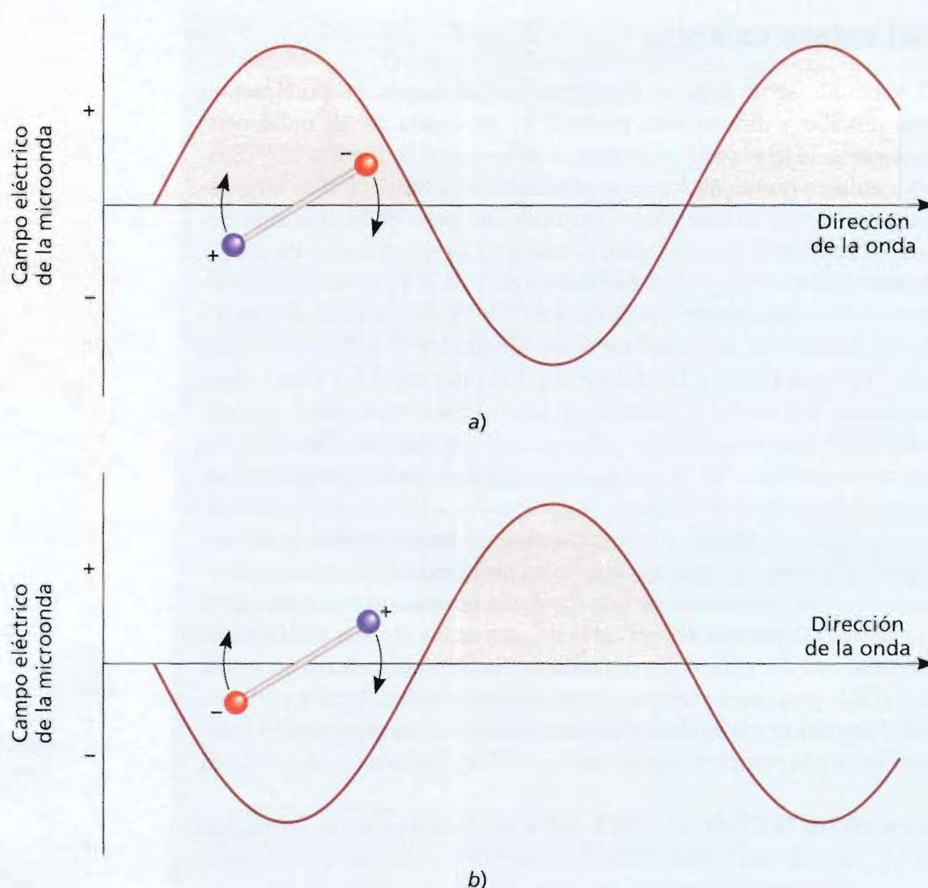
Recuerde que un objeto tiene energía potencial en virtud de su posición.

La química en acción

Los hornos de microondas: trabajo de los momentos dipolares

En los últimos 20 años, los hornos de microondas se han convertido en aparatos indispensables. La tecnología de las microondas permite descongelar y cocinar los alimentos con mucha mayor rapidez que con los hornos convencionales. ¿Cómo calientan tan rápido los alimentos los hornos de microondas?

En el capítulo 7 se estudió que las microondas son una forma de radiación electromagnética (véase la figura 7.3). Las microondas son generadas por un magnetrón que fue inventado durante la Segunda Guerra Mundial al mismo tiempo que se desarrollaba la tecnología del radar. El magnetrón es un cilindro hueco encerrado en un imán con forma de herradura. En el centro del cilindro hay una barra como cátodo. Las paredes del cilindro tienen la función de un ánodo. Cuando se calienta, el cátodo emite electrones que viajan hacia el ánodo. El campo magnético obliga a los electrones a moverse en una trayectoria circular. Este movimiento de partículas cargadas genera microondas, que se ajustan a una frecuencia de 2.45 GHz (2.45 ×



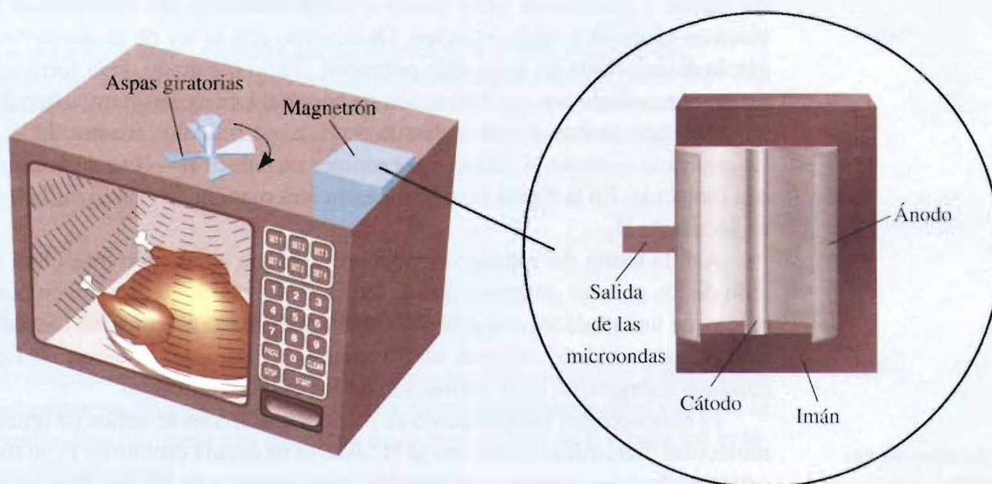
Interacción entre el componente de campo eléctrico de las microondas y una molécula polar. a) El extremo negativo del dipolo sigue la propagación de la onda (la región positiva) y gira en la dirección de las manecillas del reloj. b) Si, después de que la molécula ha girado a la nueva posición, la radiación también se mueve a lo largo de su siguiente ciclo, el extremo positivo del dipolo se moverá hacia la región negativa de la onda mientras que el extremo negativo es repelido. De esta forma la molécula gira más rápido. Esta interacción no ocurre con moléculas no polares.

10^9 Hz) para cocinar. Un "tubo de salida" dirige las microondas al compartimiento para cocinar. Las aspas giratorias de un ventilador hacen que las microondas lleguen a todas las partes del horno.

La acción de cocinar en un horno de microondas es el resultado de la interacción entre el componente del campo eléctrico de la radiación con las moléculas polares, generalmente moléculas de agua, en los alimentos. Todas las moléculas están girando a temperatura ambiente. Si la frecuencia de la radiación y la frecuencia de la rotación molecular son iguales, es posible transferir energía desde las microondas hacia las moléculas polares. Como resultado, las moléculas giran con mayor rapidez. Esto sucede en estado gaseoso. En estado condensado (por ejemplo, en los alimentos) una molécula no puede girar libremente. Sin embargo, experimenta una torca (una fuerza que ocasiona la rotación) que tiende a alinear el momento dipolar de la molécula con el campo de oscilación de la microonda. Como consecuencia, se produce fricción entre las moléculas y esto hace que se calienten los alimentos.

La razón por la que un horno de microondas permite cocinar los alimentos tan rápido es porque las moléculas no polares no absorben la radiación y por tanto alcanzan diferentes partes de los alimentos al mismo tiempo. (Dependiendo de la cantidad de agua presente, las microondas pueden penetrar en los alimentos a varias pulgadas de profundidad.) En un horno común, el calor llega a la parte central de los alimentos sólo por conducción (es decir, por transferencia de calor desde las moléculas de aire caliente hacia las moléculas más frias de los alimentos, capa por capa), lo que se efectuaría lentamente.

Los siguientes puntos son importantes en el funcionamiento de un horno de microondas. Los recipientes de plástico o de vidrio Pyrex no contienen moléculas polares y, por tanto, no se ven afectados por la radiación de las microondas. (El poliestireno y algunos plásticos no deben utilizarse en los hornos de microondas porque se funden al calentarse los alimentos.) Por otra parte, los metales reflejan las microondas, con lo cual protegen los alimentos y hacen que regrese energía suficiente a la fuente emisora de manera que sufre una sobrecarga. Como las microondas inducen una corriente en el metal, se producen chispas que brincan entre el contenedor y la parte alta o las paredes del horno. Por último, a pesar de que las moléculas de agua en el hielo están fijas en cierta posición y no giran, es posible descongelar los alimentos en un horno de microondas. Lo que sucede es que a temperatura ambiente se forma con rapidez una fina película de agua sobre la superficie del alimento congelado y las moléculas de dicha película, que sí pueden moverse, absorben la radiación e inician así el proceso de descongelamiento.



Un horno de microondas. Las microondas generadas por el magnetrón son desviadas hacia todos los puntos del horno por las aspas giratorias del ventilador.

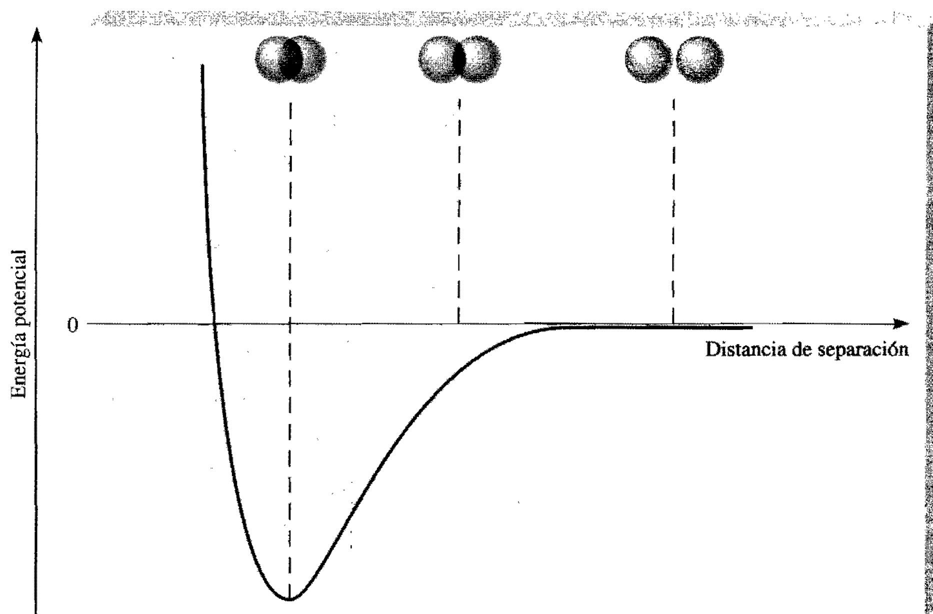


FIGURA 10.5 *Cambio de la energía potencial de dos átomos de H con respecto a la distancia de separación. En el punto de mínima energía potencial, la molécula de H_2 está en su estado más estable y la longitud de enlace es de 74 pm.*

hasta que la energía potencial alcanza un valor mínimo. En este punto, cuando el sistema tiene la energía potencial mínima, es más estable. Esta condición corresponde al máximo solapamiento de los orbitales 1*s* y a la formación de la molécula de H_2, que es estable. Si la distancia entre los núcleos disminuyera aún más, la energía potencial aumentaría rápido y finalmente sería positiva como resultado del aumento de las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo. De acuerdo con la ley de la conservación de la energía, la disminución en la energía potencial, como resultado de la formación de H_2, debe estar acompañada por una liberación de energía. Los experimentos han demostrado que, a medida que se forma una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H, se libera calor. Lo contrario también es cierto. Para romper un enlace H—H se debe suministrar energía a la molécula. En la figura 10.6 se muestra otra manera de visualizar la formación de una molécula de H_2.

Así, la teoría del enlace valencia proporciona una visión más clara sobre la formación de los enlaces químicos que la teoría de Lewis. La teoría del enlace valencia establece que una molécula estable se forma a partir de la reacción de los átomos, cuando la energía potencial del sistema ha disminuido al mínimo; la teoría de Lewis ignora los cambios energéticos en la formación de los enlaces químicos.

El diagrama orbital del átomo de F se muestra en la página 276.

El concepto del solapamiento de orbitales atómicos se aplica de igual manera a otras moléculas diatómicas diferentes al H_2. Así, la molécula estable de F_2 se forma cuando los orbitales 2*p* (que contienen el electrón desapareado) de los dos átomos de F se solapan para formar un enlace covalente. De manera semejante, la formación de la molécula de HF se explica por el solapamiento del orbital 1*s* del H con el orbital 2*p* del F. En cada caso, la teoría de EV explica los cambios en la energía potencial a medida que cambia la distancia entre los átomos que reaccionan. Debido a que los orbitales implicados no siempre son del mismo tipo, puede verse por qué las energías de enlace y las longitudes de enlace son diferentes en H_2, F_2 y HF. Como se indicó antes, la teoría de Lewis analiza *todos* los enlaces covalentes de igual forma y no ofrece una explicación con respecto a las diferencias entre los enlaces covalentes.

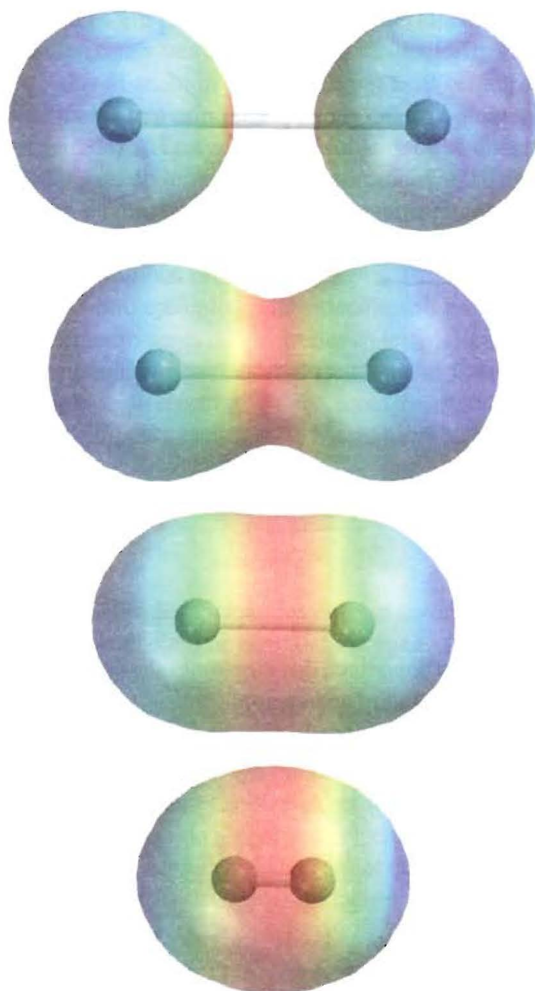


FIGURA 10.6 De arriba hacia abajo: a medida que dos átomos de H se acercan uno al otro, comienza la interacción de sus orbitales 1s y cada electrón empieza a sentir atracción por el otro protón. De forma gradual se acumula la densidad electrónica en la región que se localiza entre los dos núcleos (en color rojo). Finalmente, la molécula de H_2, que es estable, se forma cuando la distancia internuclear es de 74 pm.

10.4 Hibridación de orbitales atómicos

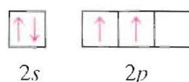
El concepto del solapamiento de los orbitales atómicos también se aplica a moléculas poliatómicas. Sin embargo, un esquema satisfactorio del enlace también debe explicar la geometría molecular. Se estudiarán tres ejemplos de la explicación de EV para los enlaces en moléculas poliatómicas.

Hibridación sp^3

Considere la molécula de CH_4. Analizando sólo los electrones de valencia es posible representar el diagrama orbital del C como



Hibridación



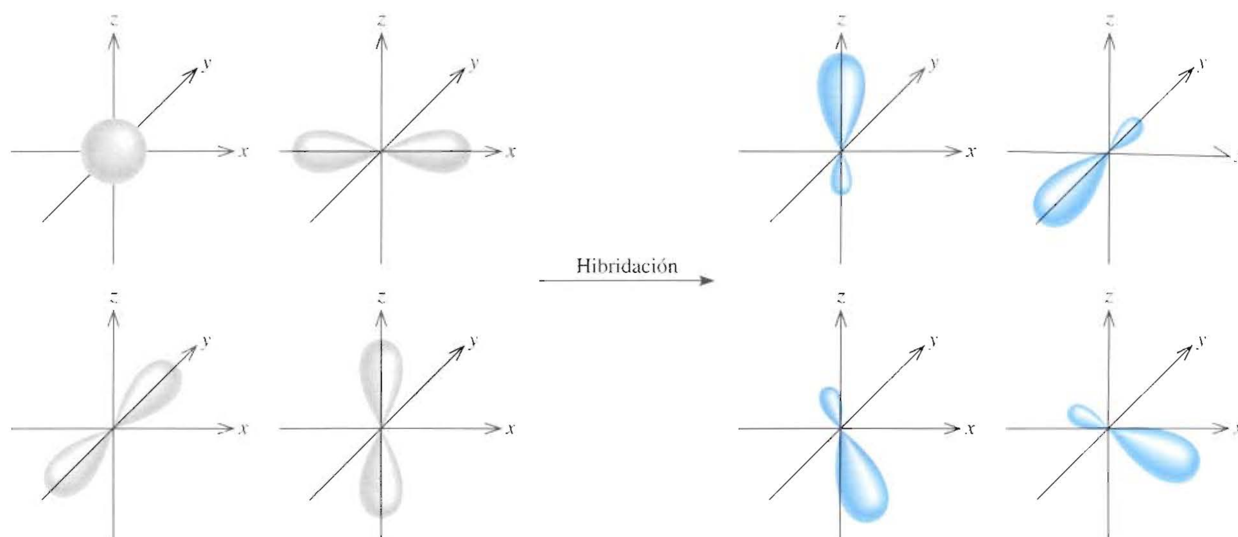
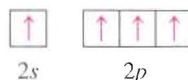


FIGURA 10.7 *Formación de los orbitales híbridos sp^3.*

Debido a que el átomo de carbono tiene dos electrones desapareados (uno en cada uno de los dos orbitales $2p$) en su estado fundamental, podría formar sólo dos enlaces con el hidrógeno. A pesar de que sí se conoce la especie CH_2, es muy inestable. Para explicar los cuatro enlaces C—H del metano, se puede promover (es decir, excitar energéticamente) un electrón del orbital $2s$ al $2p$:



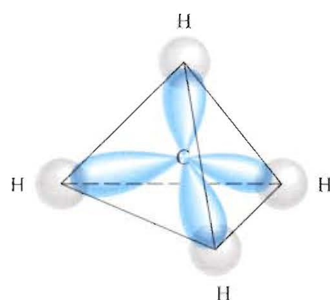
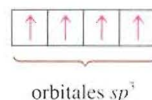


FIGURA 10.8 *Formación de cuatro enlaces entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales 1s de los hidrógenos en el CH_4.*

Ahora hay cuatro electrones desapareados en el C, que pueden formar los cuatro enlaces C—H. Sin embargo, la geometría no es la correcta porque tres de los ángulos de enlace HCH serían de 90° (recuerde que los tres orbitales $2p$ en el carbono son perpendiculares entre sí) y se sabe que *todos* los ángulos HCH son de 109.5°.

Para explicar los enlaces del metano, la teoría EV utiliza el concepto hipotético de los ***orbitales híbridos***, que son *orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo, se combinan preparándose para la formación del enlace covalente.* La ***hibridación*** es el término que se utiliza para explicar *la mezcla de los orbitales atómicos en un átomo (por lo general el átomo central) para generar un conjunto de orbitales híbridos.* Para el carbono se pueden generar cuatro orbitales híbridos equivalentes mezclando el orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$:

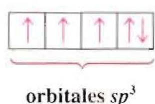


Debido a que los nuevos orbitales se formaron a partir de un orbital s y tres orbitales p, reciben el nombre de orbitales híbridos sp^3. En la figura 10.7 se muestra la forma y la orientación de los orbitales sp^3. Estos cuatro orbitales híbridos están dirigidos hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular. En la figura 10.8 se muestra la formación de los cuatro enlaces covalentes entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales $1s$ del hidrógeno en el CH_4. Así, el CH_4 tiene forma tetraédrica y todos los ángulos HCH son de 109.5°. Observe que a pesar de que se requiere bastante energía para llevar a cabo la hibridación, se compensa por la energía que se libera con la formación de los enlaces C—H. (Recuerde que la formación de enlaces es un proceso exotérmico.)

sp^3 se lee como "s-p tres".

La siguiente analogía es útil para comprender la hibridación. Suponga que se tiene un vaso con una disolución roja y tres vasos con una disolución azul y que el volumen de cada uno es de 50 mL. La disolución roja corresponde al orbital 2*s*, mientras que la disolución azul representa los tres orbitales 2*p*, y los cuatro volúmenes iguales simbolizan cuatro orbitales separados. Al mezclar las disoluciones se obtienen 200 mL de una disolución púrpura, que puede dividirse en cuatro porciones de 50 mL (es decir, el proceso de hibridación genera cuatro orbitales sp^3). Así como el color púrpura se forma a partir de los componentes rojo y azul de las disoluciones originales, los orbitales híbridos sp^3 poseen características de ambos orbitales, *s* y *p*.

El amoniaco (NH_3) es otro ejemplo de hibridación sp^3. En la tabla 10.1 se muestra que la distribución de los cuatro pares de electrones es tetraédrica, por lo que los enlaces en el NH_3 se explican suponiendo que el N, al igual que el C en el CH_4, presenta una hibridación sp^3. La configuración electrónica del N en su estado fundamental es $1s^22s^22p^3$, por lo que el diagrama orbital para el átomo de N con hibridación sp^3 es



orbitales sp^3

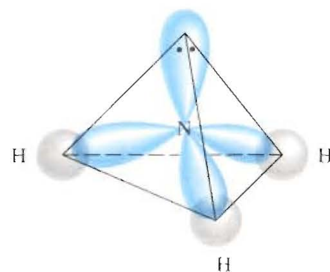


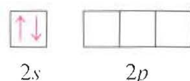
FIGURA 10.9 *El átomo de N con hibridación sp^3 en el NH_3. Tres orbitales híbridos sp^3 forman enlaces con los átomos de H. El cuarto orbital está ocupado por el par libre del nitrógeno.*

Tres de los cuatro orbitales híbridos forman los enlaces covalentes N—H, mientras que el cuarto orbital híbrido contiene el par libre del nitrógeno (figura 10.9). La repulsión entre el par de electrones libres y los electrones de los orbitales enlazantes hace que disminuyan los ángulos de enlace HNH de 109.5° a 107.3°.

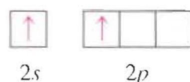
Es importante comprender la relación entre la hibridación y el modelo RPECV. Se utiliza la hibridación para describir el esquema de enlace una vez que se ha predicho la distribución de los pares de electrones utilizando el modelo RPECV. Si dicho modelo predice una distribución tetraédrica de los pares de electrones, se supone que ocurrió una hibridación de un orbital *s* y tres orbitales *p* para formar cuatro orbitales híbridos sp^3. Los siguientes ejemplos muestran otros tipos de hibridación.

Hibridación *sp*

El modelo RPECV predice que el cloruro de berilio ($BeCl_2$) es una molécula lineal. El diagrama orbital de los electrones de valencia del Be es



Se sabe que el Be en estado fundamental no forma enlaces covalentes con el Cl porque sus electrones están apareados en el orbital 2*s*. Así que se recurre a la hibridación para explicar el comportamiento de los enlaces del Be. Primero se promueve un electrón del orbital 2*s* a un orbital 2*p*, de lo que resulta



Ahora el Be tiene dos orbitales disponibles para el enlace, el 2*s* y el 2*p*. Sin embargo, si dos átomos de Cl se combinan con el Be en este estado excitado, un átomo de Cl compartiría un electrón 2*s*; mientras que el otro Cl compartiría un electrón 2*p*, formándose dos enlaces BeCl no equivalentes. Este esquema contradice las evidencias experimentales. En la molécula real de $BeCl_2$, los dos enlaces BeCl son idénticos en todos los aspectos. Así, los orbitales 2*s* y 2*p* se deben mezclar, o llevar a cabo una hibridación, para formar dos orbitales híbridos *sp* equivalentes:

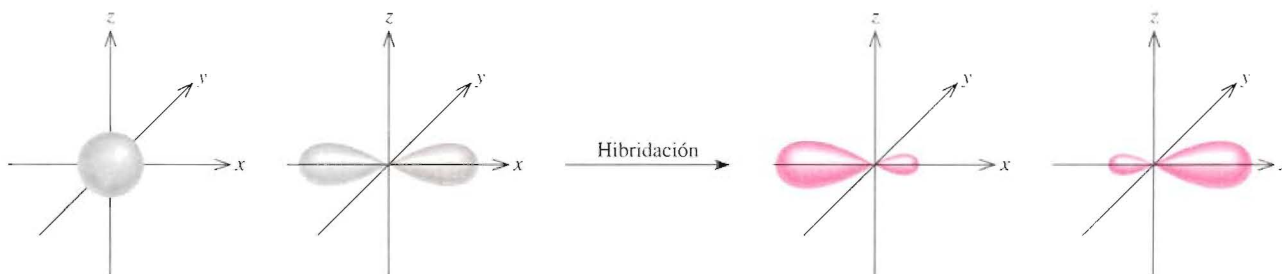


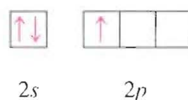
FIGURA 10.10 *Formación de los orbitales híbridos sp.*



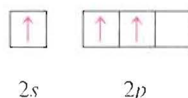
En la figura 10.10 se observan la forma y orientación de los orbitales *sp*. Estos dos orbitales híbridos se encuentran en la misma línea, el eje *x*, por lo que el ángulo entre ellos es de 180°. Cada uno de los enlaces BeCl está formado por el solapamiento de un orbital híbrido *sp* del Be con un orbital 3*p* del Cl, y la molécula de $BeCl_2$ resultante tiene una geometría lineal (figura 10.11).

Hibridación sp^2

A continuación se analizará la molécula de BF_3 (trifluoruro de boro). Se sabe, con base en el modelo RPECV, que tiene una geometría plana. Al considerar sólo los electrones de valencia, el diagrama orbital del B es

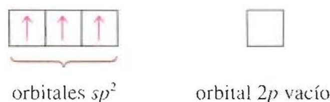


Primero se promueve un electrón 2*s* a un orbital vacío 2*p*:



sp^2 se lee como "s-p dos.

Mezclando el orbital 2*s* con los dos orbitales 2*p* se generan tres orbitales híbridos sp^2:



Estos tres orbitales sp^2 están en un plano, y el ángulo entre cualquier par de ellos es de 120° (figura 10.12). Cada uno de los enlaces BF se forma por el solapamiento de un orbital híbrido sp^2 del boro con un orbital 2*p* del flúor (figura 10.13). La molécula de BF_3 es plana, con todos los ángulos FBF iguales a 120°. Este resultado concuerda con los datos experimentales y también con las predicciones del modelo de RPECV.

Es probable que se haya observado una relación interesante entre la hibridación y la regla del octeto. Independientemente del tipo de hibridación, un átomo que empieza con un orbital *s* y tres orbitales *p* poseerá cuatro orbitales, suficientes para acomodar un total de ocho electrones en un compuesto. Para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica, ocho es el número máximo de electrones que puede acomodar cualquiera de ellos en la capa de valencia. Ésta es la razón por la que los elementos del segundo periodo por lo general obedecen la regla del octeto.



FIGURA 10.11 *La geometría lineal del $BeCl_2$ se puede explicar suponiendo que el Be tiene hibridación sp. Los dos orbitales híbridos sp se solapan con los orbitales 3p de los dos cloros para formar dos enlaces covalentes.*

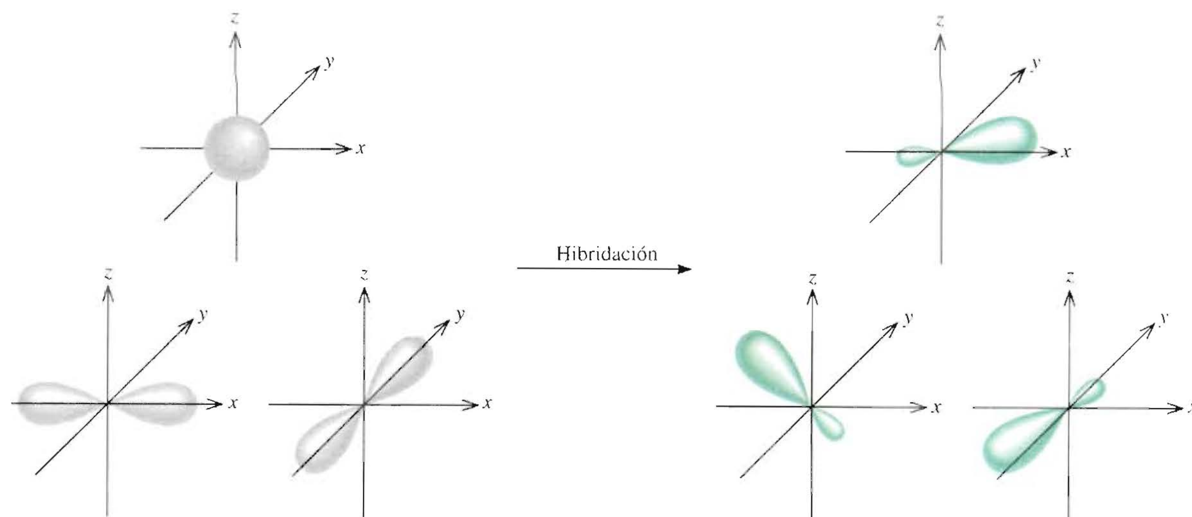


FIGURA 10.12 *Formación de los orbitales híbridos* sp^2.

La situación es diferente para un átomo de un elemento del tercer periodo. Si sólo se utilizan los orbitales $3s$ y $3p$ del átomo para formar orbitales híbridos en una molécula, entonces se cumple la regla del octeto. Sin embargo, en algunas moléculas el mismo átomo puede utilizar uno o más de los orbitales $3d$ además de los orbitales $3s$ y $3p$, para formar orbitales híbridos. En estos casos no se cumple la regla del octeto. Más adelante se analizarán ejemplos específicos de la participación de los orbitales $3d$ en la hibridación.

Resumiendo el estudio sobre la hibridación, se observa que

- El concepto de hibridación no se aplica a átomos aislados. Es un modelo teórico que se utiliza sólo para explicar el enlace covalente.
- La hibridación es la mezcla de, por lo menos, dos orbitales atómicos no equivalentes, por ejemplo, orbitales s y p. Como consecuencia, un orbital híbrido no es un orbital atómico puro. Los orbitales híbridos y los orbitales atómicos puros tienen formas muy diferentes.
- El número de orbitales híbridos generados es igual al número de orbitales atómicos puros que participan en el proceso de hibridación.
- La hibridación requiere de energía; sin embargo, el sistema recupera de sobra esta energía durante la formación del enlace.
- Los enlaces covalentes en las moléculas y en los iones poliatómicos se forman por el solapamiento de orbitales híbridos, o de orbitales híbridos con orbitales puros. Como consecuencia, el esquema de hibridación en el enlace está aún en el contexto de la teoría del enlace valencia; se supone que los electrones de una molécula ocupan orbitales híbridos de los átomos individuales.

En la tabla 10.4 se presenta un resumen de las hibridaciones sp, sp^2 y sp^3 (así como otros tipos de hibridación que se estudiarán más adelante).

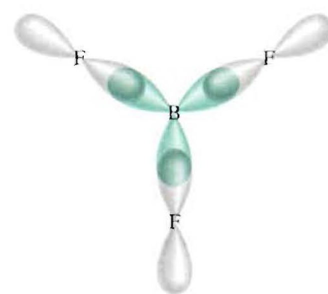


FIGURA 10.13 *Los orbitales híbridos* sp^2 *del boro se solapan con los orbitales 2p del flúor. La molécula de* BF_3 *es plana y todos los ángulos FBF son de 120°.*

Procedimiento para la hibridación de orbitales atómicos

Antes de analizar la hibridación de los orbitales d, se especificará lo que es necesario saber para aplicar la hibridación al enlace en las moléculas poliatómicas en general. En esencia, la hibridación amplía la teoría de Lewis y el modelo de RPECV. Para asignar una hibridación conveniente al átomo central de una molécula, debe tenerse cierta idea sobre la geometría de la molécula. Los pasos son los siguientes:

s, p	*sp*	2	180° Lineal	$BeCl_2$
s, p, p	sp^2	3	120° Plana	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	109.5° Tetraédrica	CH_4, NH_4^+
s, p, p, p, d	sp^3d	5	90° 120° Bipiramidal trigonal	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	90° 90° Octaédrica	SF_6

1. Se dibuja la estructura de Lewis de la molécula.
2. Se predice la distribución global de los pares de electrones (tanto los pares enlazantes como los pares libres) utilizando el modelo RPECV (véase la tabla 10.1).
3. Se deduce la hibridación del átomo central relacionando la distribución de los pares de electrones con la distribución de los orbitales híbridos que se indica en la tabla 10.4.



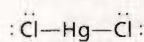
Los siguientes ejemplos muestran este procedimiento.

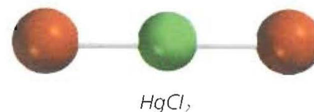
Ejemplo 10.3 Determine el estado de hibridación del átomo central (subrayado) en cada una de las siguientes moléculas: *a)* $\underline{Hg}Cl_2$, *b)* $\underline{Al}I_3$ y *c)* $\underline{P}F_3$. Describa el proceso de hibridación y determine la geometría molecular en cada caso.

Razonamiento y solución Para predecir el estado de hibridación del átomo central se siguen los pasos anteriores.

En la tabla 7.3 se encuentra la configuración electrónica de todos los elementos.

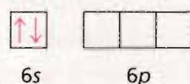
a) La configuración electrónica del Hg en estado fundamental es $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$; por tanto, el átomo de Hg tiene dos electrones de valencia (los electrones 6*s*). La estructura de Lewis del $HgCl_2$ es



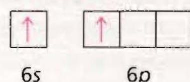


HgCl₂

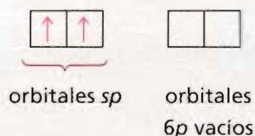
No hay pares libres en el átomo de Hg, de modo que la distribución de los dos pares de electrones es lineal (véase la tabla 10.1). De la tabla 10.4 se concluye que la hibridación del Hg es *sp* porque tiene la geometría de los dos orbitales híbridos *sp*. El proceso de hibridación se puede imaginar como sigue. Primero se dibuja el diagrama orbital para el estado fundamental del Hg:



Al promover un electrón 6*s* a un orbital 6*p*, se obtiene el estado excitado:



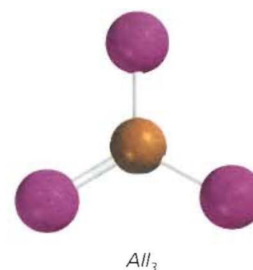
Después se mezclan los orbitales 6*s* y 6*p* para obtener dos orbitales *sp* híbridos:



Los dos enlaces Hg—Cl se forman por el solapamiento de los orbitales híbridos *sp* del Hg con los orbitales 3*p* de los átomos de Cl. Por tanto, la molécula de $HgCl_2$ es lineal.

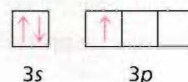
b) La configuración electrónica del Al en estado fundamental es $[Ne]3s^2 3p^1$. Como consecuencia, el Al tiene tres electrones de valencia. La estructura de Lewis del AlI_3 es



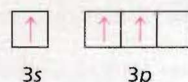


AlI₃

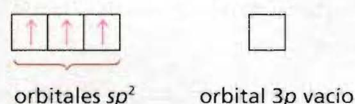
Hay tres pares enlazantes y no hay pares libres sobre el átomo de Al. De la tabla 10.1 se observa que la forma para tres pares enlazantes es trigonal plana, y de la tabla 10.4 se concluye que la hibridación del Al en el AlI_3 debe ser sp^2. El diagrama orbital del Al en estado fundamental es



Al promover un electrón 3*s* a un orbital 3*p* se obtiene el siguiente estado excitado:

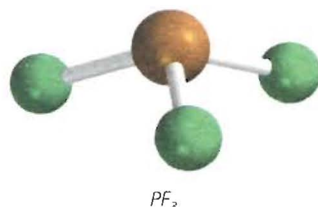


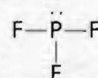
Se mezcla el orbital 3*s* con los dos orbitales 3*p* para formar tres orbitales híbridos sp^2:



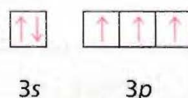
Los orbitales híbridos sp^2 se solapan con los orbitales 5*p* del I para formar tres enlaces covalentes Al—I. Se predice que la molécula de AlI_3 es trigonal plana y que todos los ángulos IAlI son de 120°.

c) La configuración electrónica del P en el estado fundamental es $[Ne]3s^23p^3$. Por tanto, el átomo de P tiene cinco electrones de valencia. La estructura de Lewis del PF_3 es

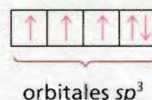

PF_3



Hay tres pares enlazantes y un par libre sobre el átomo de P. En la tabla 10.1 se observa que la distribución global de cuatro pares de electrones es tetraédrica, y de la tabla 10.4 se concluye que el P debe tener hibridación sp^3. El diagrama orbital del estado fundamental del átomo de P es



Al mezclar el orbital 3*s* y los orbitales 3*p*, se obtienen cuatro orbitales híbridos sp^3.



Como en el caso del NH_3, uno de los orbitales híbridos sp^3 se utiliza para acomodar el par libre del P. Los otros tres orbitales híbridos sp^3 forman los enlaces covalentes P—F con los orbitales 2*p* del F. Se predice que la geometría de la molécula es piramidal trigonal; el ángulo FPF debe ser ligeramente menor a 109.5°.

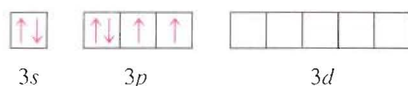
Problemas similares: 10.31, 10.32.

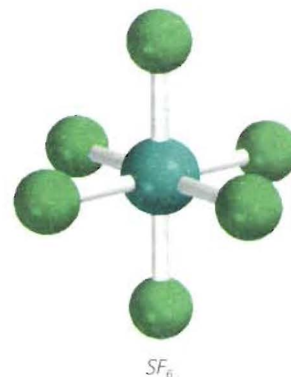
Ejercicio Determine el estado de hibridación de los átomos subrayados en los siguientes compuestos: *a*) <u>Si</u>Br_4 y *b*) <u>B</u>Cl_3.

Hibridación de orbitales *s, p* y *d*

Se ha visto que la hibridación explica claramente los enlaces que involucran orbitales *s* y *p*. Sin embargo, para los elementos del tercer periodo en adelante no siempre es posible explicar la geometría molecular suponiendo sólo la hibridación de los orbitales *s* y *p*. Para comprender la formación de moléculas con geometría bipiramidal trigonal y octaédrica, por ejemplo, se deben incluir los orbitales *d* en el concepto de hibridación.

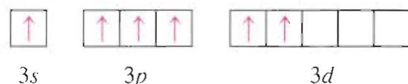
Considere la molécula de SF_6 como ejemplo. En la sección 10.1 se vio que esta molécula tiene una geometría octaédrica, que es también la distribución de los seis pares de electrones. En la tabla 10.4 se muestra que el átomo de S, en el SF_6, tiene una hibridación sp^3d^2. La configuración electrónica del S en el estado fundamental es $[Ne]3s^23p^4$:





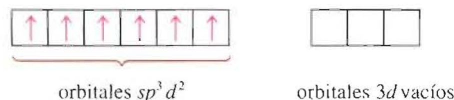
*SF*₆

Debido a que la energía del subnivel 3*d* es muy cercana a la energía de los subniveles 3*s* y 3*p*, es posible promover electrones de 3*s* y de 3*p* a dos de los orbitales 3*d*:



Al mezclar el orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y dos orbitales 3*d*, se generan seis orbitales híbridos sp^3d^2:

sp^3d^2 se lee como "s-p tres d dos".

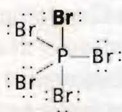


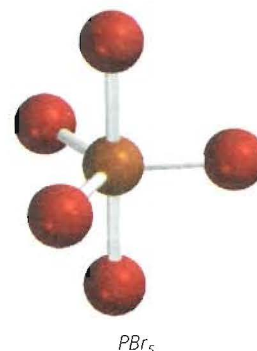
Los seis enlaces S—F se forman por el traslape de los orbitales híbridos del átomo de S con los orbitales 2*p* de los átomos de F. Debido a que hay 12 electrones alrededor del átomo de S, se viola la regla del octeto. La utilización de los orbitales *d*, además de los orbitales *s* y *p* para formar un octeto expandido (véase la sección 9.9) es un ejemplo de *expansión de la capa de valencia*. Los elementos del segundo periodo, a diferencia de los elementos del tercer periodo, no tienen subniveles 2*d*, por lo que nunca pueden expandir su capa de valencia. (Recuerde que cuando $n = 2$, $l = 0$ y 1, por lo que sólo se tienen orbitales 2*s* y 2*p*.) Como consecuencia, los elementos del segundo periodo nunca podrán estar rodeados por más de ocho electrones en ninguno de sus compuestos.

En el ejemplo 10.4 se muestra la expansión de la capa de valencia de un elemento del tercer periodo.

Ejemplo 10.4 Describa el estado de hibridación del fósforo en el pentabromuro de fósforo (PBr_5).

Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento de la página 391 para predecir el estado de hibridación del átomo central. La estructura de Lewis del PBr_5 es





*PBr*₅

En la tabla 10.1 se muestra que la distribución de cinco pares de electrones es bipiramidal trigonal. Consultando la tabla 10.4 se encuentra que ésta es la forma de cinco orbitales

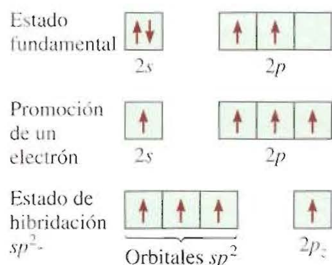
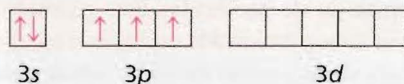
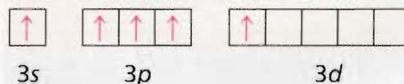


FIGURA 10.14 *Hibridación sp^2 de un átomo de carbono. El orbital 2s se mezcla con sólo dos orbitales 2p para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes. Este proceso deja un electrón en el orbital $2p_z$, que no participó en la hibridación.*

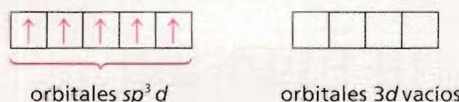
híbridos sp^3d. Así, el P debe tener hibridación sp^3d en el PBr_5. La configuración electrónica del P en el estado fundamental es $[Ne]3s^23p^3$. Para describir el proceso de hibridación, se empieza con el diagrama orbital para el P en el estado fundamental:



Al promover un electrón 3s a un orbital 3d resulta el siguiente estado excitado:



Al mezclar el orbital 3s, los tres orbitales 3p y un orbital 3d, se generan cinco orbitales híbridos sp^3d:



Estos orbitales híbridos se solapan con los orbitales 4p del Br para formar cinco enlaces covalentes P—Br. Debido a que no hay pares libres sobre el átomo de P, la geometría del PBr_5 es bipiramidal trigonal.

Problema similar: 10.40.

Ejercicio Describa el estado de hibridación del Se en el SeF_6.

10.5 Hibridación en moléculas que contienen dobles y triples enlaces


Enlaces sigma y pi

El concepto de hibridación también es útil para moléculas con dobles y triples enlaces. Considere como ejemplo la molécula de etileno, C_2H_4. En el ejemplo 10.1 se vio que el C_2H_4 contiene un doble enlace carbono-carbono y que tiene una geometría plana. Es posible comprender tanto la geometría como el enlace si se considera que cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^2. En la figura 10.14 se muestran los diagramas orbitales de este proceso de hibridación. Se supone que sólo los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ se combinan con el orbital 2s, y que el orbital $2p_z$ permanece sin cambio. En la figura 10.15 se muestra que el orbital $2p_z$ es perpendicular al plano de los orbitales híbridos. Ahora bien, ¿cómo explicar el enlace entre los átomos de carbono? Como se muestra en la figura 10.16*a*), cada átomo de carbono utiliza tres orbitales híbridos sp^2 para formar los dos enlaces con los orbitales 1s de los hidrógenos y un enlace con el orbital híbrido sp^2 del átomo de C adyacente. Además, los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de C que no participaron en la hibridación, forman otro enlace, por solapamiento lateral (figura 10.16*b*).

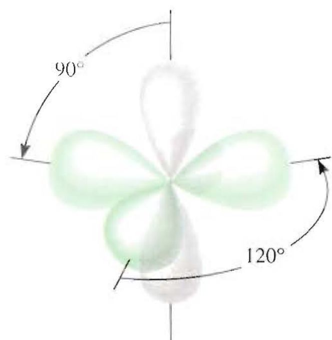


FIGURA 10.15 *Cada átomo de carbono en la molécula de C_2H_4 tiene tres orbitales híbridos sp^2 (en color verde) y un orbital $2p_z$ que no participó en la hibridación (en color gris) que es perpendicular al plano que forman los orbitales híbridos.*

Existe una diferencia entre los dos tipos de enlaces covalentes en el C_2H_4. Los tres enlaces formados por cada átomo de C en la figura 10.16*a*) son ***enlaces sigma (enlaces*** σ*)*, esto es, *enlaces covalentes formados por el solapamiento de orbitales, por los extremos; la densidad electrónica está concentrada entre los núcleos de los átomos enlazados.* El segundo tipo se llama ***enlace pi (enlace*** π***)***, que se define como *un enlace covalente formado por el solapamiento lateral de los orbitales, la densidad electrónica se concentra arriba y abajo del plano que forman los núcleos de los átomos enlazados.* Los dos átomos de C forman un enlace pi, como se muestra en la figura 10.16*b*). Como consecuencia de la formación de este enlace pi, la molécula de etileno tiene una geometría

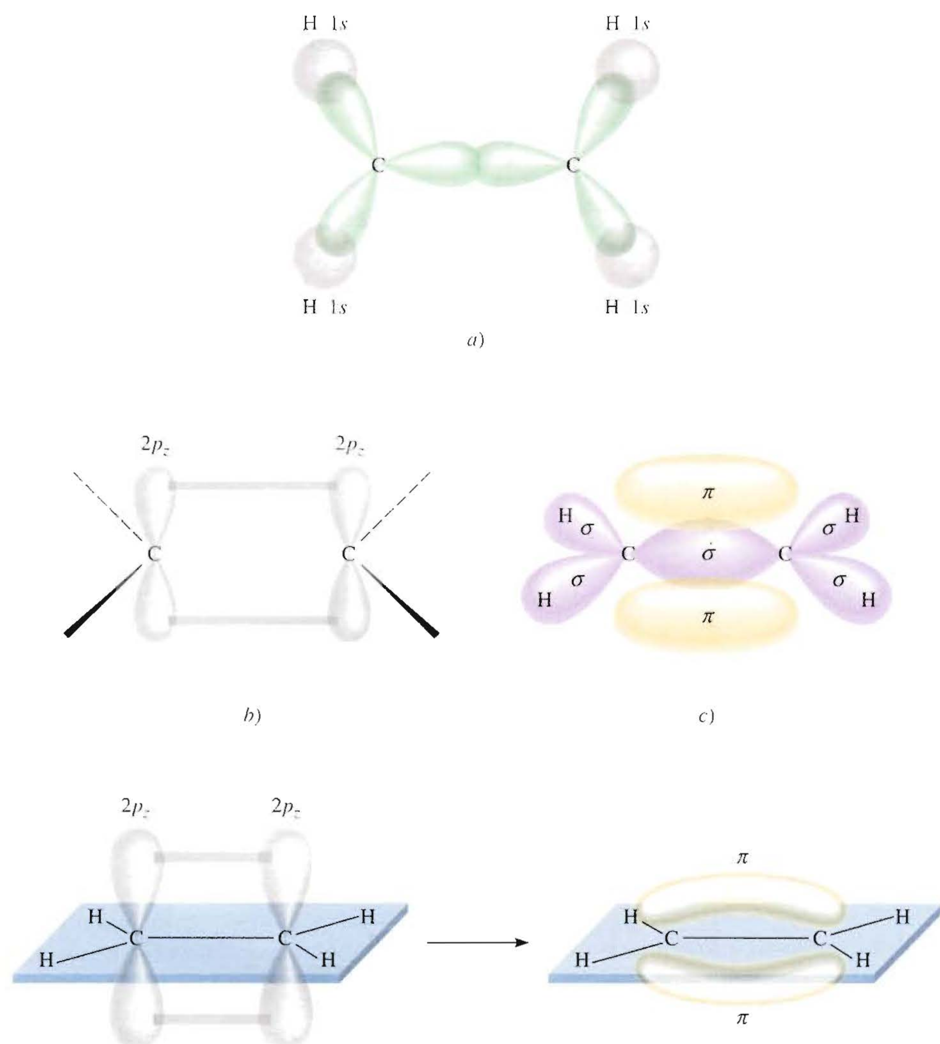


FIGURA 10.16 *El enlace en el etileno, C_2H_4. a) Vista superior de los enlaces sigma entre los átomos de carbono y entre los átomos de carbono e hidrógeno. Todos los átomos están en el mismo plano, lo que hace que la molécula de C_2H_4 sea plana. b) Vista lateral que muestra cómo se solapan los orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono, lo que conduce a la formación de un enlace pi. c) Las interacciones de a) y b) conducen a la formación de los enlaces sigma y el enlace pi en el etileno. Observe que el enlace pi está arriba y abajo del plano de la molécula.*

FIGURA 10.17 *Otra forma de visualizar la formación del enlace pi en la molécula de C_2H_4. Observe que los seis átomos están en el mismo plano. El solapamiento de los orbitales $2p_z$ origina que la molécula adopte una estructura plana.*

plana. En la figura 10.16*c*) se muestra la orientación de los enlaces sigma y pi. La figura 10.17 representa otra manera de visualizar la molécula plana de C_2H_4, así como la formación del enlace pi. A pesar de que generalmente se representa un doble enlace carbono-carbono como C=C (como en una estructura de Lewis), es importante recordar que los dos enlaces son de tipos diferentes: uno es un enlace sigma, y el otro un enlace pi.

La molécula de acetileno (C_2H_2) contiene un triple enlace carbono-carbono. Debido a que la molécula es lineal, se puede explicar esta geometría y los enlaces suponiendo que cada átomo de carbono tiene hibridación *sp*, por la mezcla del orbital 2*s* con el orbital $2p_x$ (figura 10.18). Como se muestra en la figura 10.19, los dos orbitales híbridos *sp* de cada átomo de carbono forman un enlace sigma con el orbital 1*s* de un hidrógeno y otro enlace sigma con el otro átomo de C. Además, se forman dos enlaces pi por el solapamiento lateral de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ que no participaron en la hibridación. Así, el enlace C≡C está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.

La siguiente regla ayuda a predecir la hibridación en moléculas que contienen enlaces múltiples: si el átomo central forma un doble enlace, tiene hibridación sp^2; si forma dos dobles enlaces o un triple enlace, tendrá hibridación *sp*. Observe que esta regla sólo se aplica a átomos de elementos del segundo periodo. Los átomos de elementos del tercer periodo en adelante que forman enlaces múltiples presentan un esquema más complicado que no se analizará aquí.

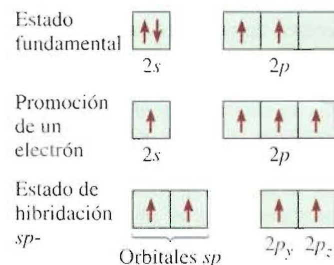


FIGURA 10.18 *Hibridación sp de un átomo de carbono. El orbital 2s se mezcla con sólo un orbital 2p para formar dos orbitales híbridos sp. Este proceso deja un electrón en cada uno de los dos orbitales 2p que no participaron en la hibridación, propiamente, los orbitales $2p_y$ y $2p_z$.*

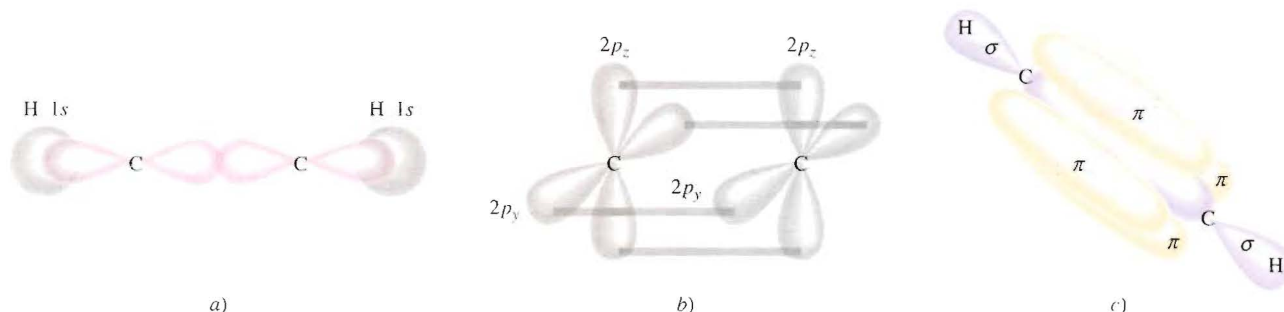
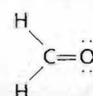


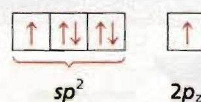
FIGURA 10.19 *El enlace en el acetileno, C_2H_2. a) Vista superior que muestra el solapamiento entre los orbitales sp de los átomos de C y el solapamiento entre el orbital sp de los átomos de C y el orbital 1s de los átomos de H. Todos los átomos están en una línea recta, por lo que el acetileno es una molécula lineal. b) Vista lateral que muestra el solapamiento de los dos orbitales $2p_y$ y de los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono, lo que conduce a la formación de dos enlaces pi. c) Formación de los enlaces sigma y pi como resultado de las interacciones de a) y b).*

Ejemplo 10.5 Describa el enlace en la molécula de formaldehído, cuya estructura de Lewis es



Suponga que el átomo de O tiene hibridación sp^2.

Razonamiento y solución Se observa que el átomo de C (un elemento del segundo periodo) tiene un doble enlace, por tanto, tiene hibridación sp^2. El diagrama orbital del átomo de O es



Dos de los orbitales sp^2 del C forman dos enlaces sigma con los átomos de H, y el tercer orbital sp^2 forma un enlace sigma con un orbital sp^2 del átomo de O. El orbital $2p_z$ del átomo de C se solapa con el orbital $2p_z$ del átomo de O para formar un enlace pi. Los dos pares libres del átomo de O se colocan en los dos orbitales sp^2 remanentes (figura 10.20).

Problemas similares: 10.36, 10.90.

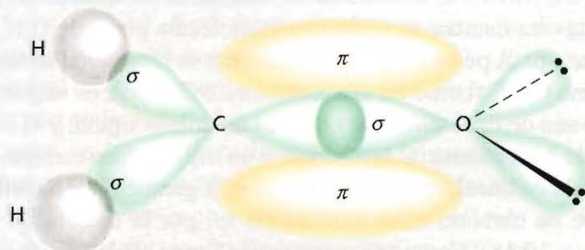


FIGURA 10.20 *El enlace en la molécula de formaldehido. Se forma un enlace sigma por el traslape del orbital híbrido sp^2 del carbono y el orbital híbrido sp^2 del oxígeno; se forma un enlace pi por el traslape de los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y de oxígeno. Los dos pares libres del oxígeno se colocan en los otros dos orbitales sp^2 del oxígeno.*

Ejercicio Describa el enlace en la molécula de cianuro de hidrógeno, HCN. Suponga que el N tiene hibridación *sp*.

La siguiente sección de La química en acción describe un interesante experimento sobre enlaces químicos.

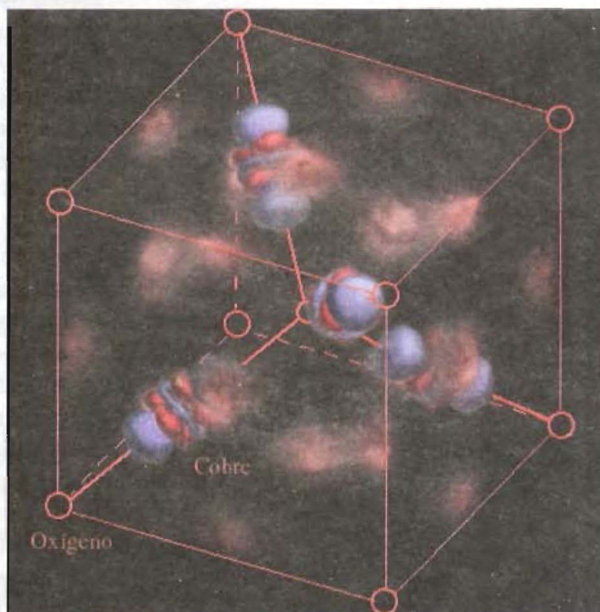
¿Son reales los orbitales?

Los orbitales son esenciales en cualquier teoría de los enlaces, como la de la hibridación. Como se sabe, los orbitales son funciones de onda que no son observables de manera directa. Entonces, ¿los orbitales son sólo un modelo teórico, sin un significado físico? En 1999 los científicos de la Universidad Estatal de Arizona (ASU) realizaron un interesante experimento que responde esta pregunta.

Los científicos estudiaron la naturaleza del enlace en el óxido de cobre(I), Cu_2O, en estado sólido. La configuración electrónica del Cu es $4s^13d^{10}$. Sin embargo, la descripción de los centros metálicos de este compuesto como iones +1, con una configuración $3d^{10}$ (para el Cu^+), no explica la corta distancia Cu-Cu que sugieren los enlaces covalentes entre los átomos metálicos. Como consecuencia, una explicación lógica sería suponer que los orbitales $3d$ del cobre forman orbitales híbridos con los orbitales $4s$. La hibridación quitaría los electrones de los orbitales $3d$, dejando huecos en su lugar, y como resultado se formarían nuevos orbitales que podrían participar en los enlaces covalentes.

Para probar la teoría, los científicos de la ASU midieron la densidad electrónica en el compuesto, utilizando las técnicas combinadas de difracción electrónica y difracción de rayos X. Posteriormente calcularon la distribución de la densidad electrónica, con base en un modelo iónico. Cuando restaron la contribución iónica a la densidad electrónica medida, obtuvieron un mapa *diferenciado* de la densidad electrónica (véase la figura), que muestra un hueco en la densidad electrónica, que se parece al orbital $3d_{z^2}$.

¿Qué significa el resultado? Si los enlaces fueran únicamente iónicos, cada átomo de Cu estaría rodeado por una nube electrónica esférica y el mapa diferenciado estaría en blanco. En lugar de eso, los átomos de cobre ceden parte de la densidad electrónica de sus orbitales $3d_{z^2}$ y lo comparten con átomos de Cu vecinos, formando enlaces covalentes. De esta manera, aunque el experimento no proporciona una imagen directa del orbital $3d_{z^2}$, los resultados dejan muy pocas dudas acerca de la existencia del orbital $3d_{z^2}$. De manera que, después de todo, los orbitales son reales.



Mapa diferenciado de la densidad electrónica del Cu_2O. Las regiones con reducida densidad electrónica (en color azul) aparecen sobre los átomos de Cu y se parecen al orbital $3d_{z^2}$, mientras que las regiones de mayor densidad electrónica (en color rojo) aparecen entre los átomos de Cu, que es característico de un enlace covalente.

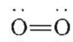
10.6 Teoría del orbital molecular

La teoría del enlace valencia es una de las dos propuestas de la mecánica cuántica para explicar los enlaces en las moléculas. Explica, al menos cualitativamente, la estabilidad del enlace covalente en términos del solapamiento de orbitales atómicos. Utilizando el concepto de hibridación, la teoría del enlace valencia puede explicar la geometría molecular predicha por el modelo RPECV. Sin embargo, la suposición de que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales, es sólo una aproximación, ya que cada electrón enlazante en una molécula debe estar en un orbital característico de la molécula como un todo.



FIGURA 10.21 *El oxígeno líquido queda atrapado entre los polos de un imán porque las moléculas de O_2 son paramagnéticas.*

En algunos casos la teoría de enlace valencia no explica satisfactoriamente algunas de las propiedades observadas de las moléculas. Considere la molécula del oxígeno, cuya estructura de Lewis es



De acuerdo con esta descripción todos los electrones en el O_2 están apareados y la molécula debería ser diamagnética. Los experimentos han demostrado que la molécula de oxígeno es paramagnética, con dos electrones desapareados (figura 10.21). Este hallazgo sugiere una deficiencia fundamental en la teoría de enlace valencia, lo que justifica la búsqueda de una propuesta alternativa que explique las propiedades del O_2 y de otras moléculas que no justifica la teoría de enlace valencia.

En ocasiones, el magnetismo, así como otras propiedades de las moléculas, se explican mejor mediante otra propuesta de la mecánica cuántica llamada *teoría del orbital molecular (OM)*. La teoría del orbital molecular describe los enlaces covalentes en términos de ***orbitales moleculares***, que son *el resultado de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se enlazan y están relacionados con la molécula entera*. La diferencia entre un orbital molecular y un orbital atómico es que el orbital atómico está relacionado sólo con un átomo.

Orbitales moleculares de enlace y de antienlace

De acuerdo con la teoría del OM, el solapamiento de los orbitales 1*s* de dos átomos de hidrógeno conduce a la formación de dos orbitales moleculares: un orbital molecular de enlace y un orbital molecular de antienlace. Un ***orbital molecular de enlace*** tiene *menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron*. Un ***orbital molecular de antienlace*** tiene *mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron*. Como lo indican los nombres de "enlace" y "antienlace", el acomodo de electrones en un orbital molecular de enlace produce un enlace covalente estable, mientras que el acomodo de electrones en un orbital molecular de antienlace produce un enlace inestable.

En los orbitales moleculares de enlace, la densidad electrónica es máxima entre los núcleos de los átomos que se enlazan. Por otra parte, en los orbitales moleculares de antienlace la densidad electrónica disminuye hasta cero entre los dos núcleos. Se comprenderá mejor esta diferencia si se recuerda que los electrones en los orbitales tienen características de onda. Una propiedad exclusiva de las ondas es que ondas del mismo tipo interactúan de tal manera que la onda resultante puede tener una amplitud mayor o menor. En el primer caso la interacción recibe el nombre de *interferencia constructiva*; en el segundo caso se trata de una *interferencia destructiva* (figura 10.22).

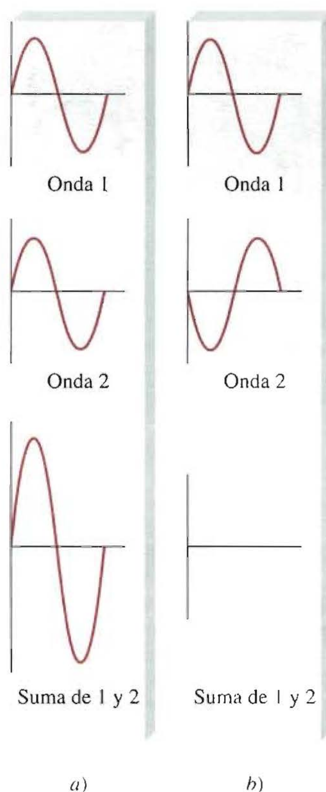


FIGURA 10.22 *Interferencia constructiva a) e interferencia destructiva b) de dos ondas de la misma longitud de onda y amplitud.*

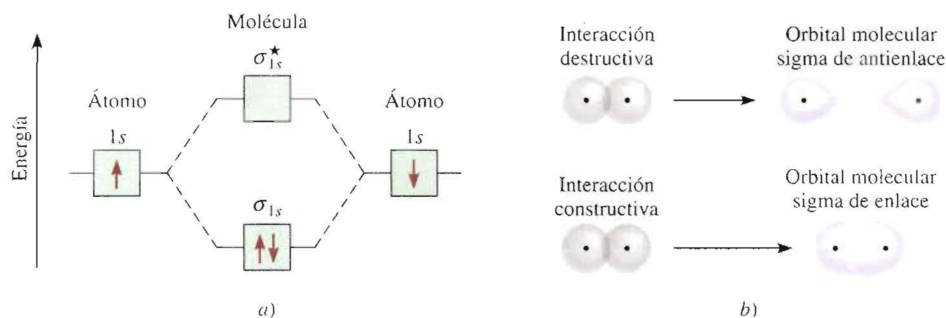
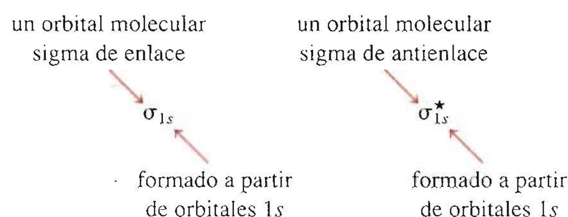


FIGURA 10.23 *a) Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y de antienlace en la molécula de H_2. Observe que los dos electrones del orbital σ_{1s} deben tener espines contrarios, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Debe recordarse que cuanto mayor sea la energía del orbital molecular, menos estables son los electrones en dicho orbital molecular. b) Las interacciones constructiva y destructiva entre los orbitales 1s de los dos hidrógenos conducen a la formación de un orbital molecular de enlace y uno de antienlace. En el orbital molecular de enlace hay un aumento en la densidad electrónica entre los núcleos, lo que actúa como un "pegamento" con carga negativa que mantiene unidos los dos núcleos, que tienen carga positiva.*

La formación de orbitales moleculares de enlace corresponde a una interferencia constructiva (el aumento de la amplitud es análogo al aumento de la densidad electrónica entre los dos núcleos). La formación de orbitales moleculares de antienlace corresponde a una interferencia destructiva (la disminución de la amplitud es análoga a la disminución de la densidad electrónica entre los dos núcleos). Las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales 1*s* en la molécula de H_2 conducen, entonces, a la formación de un orbital molecular sigma de enlace (σ_{1s}) y un orbital molecular sigma de antienlace (σ^{*}_{1s}):



donde el asterisco representa un orbital molecular de antienlace.

En un ***orbital molecular sigma*** (de enlace o de antienlace) *la densidad electrónica se concentra simétricamente alrededor de una línea entre los dos núcleos de los átomos que se enlazan.* Dos electrones en un orbital molecular sigma forman un enlace sigma (véase la sección 10.5). Recuerde que un enlace covalente sencillo (como H—H o F—F) casi siempre es un enlace sigma.

Los dos electrones del orbital molecular sigma están apareados. El principio de exclusión de Pauli se cumple, tanto en moléculas como en átomos.

En la figura 10.23 se muestra el *diagrama de niveles de energía del orbital molecular*, es decir, los niveles de energía relativos de los orbitales generados en la formación de la molécula de H_2, y las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales 1*s*. Observe que en el orbital molecular de antienlace hay un *nodo* entre los núcleos, lo que significa densidad electrónica de cero. Los núcleos se repelen entre sí por sus cargas positivas, en lugar de mantenerse unidos. Los electrones en los orbitales moleculares de antienlace tienen mayor energía (y menor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados. Por otra parte, los electrones en los orbitales moleculares de enlace tienen menor energía (y por tanto mayor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados.

A pesar de que se ha utilizado la molécula de hidrógeno para mostrar la formación de los orbitales moleculares, el concepto se aplica de igual manera a otras moléculas. En la molécula de H_2 se consideró sólo la interacción entre los orbitales 1*s*; en el caso de moléculas más complejas es necesario considerar otros orbitales atómicos. No obstante, para todos los orbitales *s* el tratamiento es el mismo que para los orbitales 1*s*. Así, la interacción entre dos orbitales 2*s* o 3*s* se puede entender en los términos del diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares y la formación de los orbitales moleculares de enlace y de antienlace que se muestran en la figura 10.23.

Para los orbitales *p*, el proceso es más complejo porque pueden interactuar entre sí de dos formas diferentes. Por ejemplo, dos orbitales 2*p* pueden aproximarse entre sí a través de sus extremos para producir un orbital molecular sigma de enlace y un orbital

Energía

Átomo $2p$ — $\sigma^{\star}_{2p}$ — σ_{2p} — Átomo $2p$

Interacción destructiva — Orbital molecular sigma de antienlace

Interacción constructiva — Orbital molecular sigma de enlace

a)

Energía

Molécula

Átomo $2p$ — $\pi^{\star}_{2p}$ — π_{2p} — Átomo $2p$

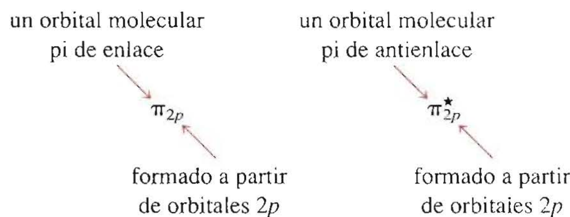
Interacción destructiva — Orbital molecular pi de antienlace

Interacción constructiva — Orbital molecular pi de enlace

b)

FIGURA 10.24 *Dos posibles interacciones entre dos orbitales p equivalentes y los orbitales moleculares correspondientes. a) Cuando los orbitales p se traslapan por los extremos se forma un orbital molecular sigma de enlace y un orbital molecular sigma de antienlace. b) Cuando los orbitales p se traslapan lateralmente, se forma un orbital molecular pi de enlace y un orbital molecular pi de antienlace. Por lo general, un orbital molecular sigma de enlace es más estable que un orbital molecular pi de enlace, debido a que la interacción lateral conduce a un menor traslape de los orbitales p que en el caso de la interacción por los extremos. Se supone que los orbitales $2p_x$ toman parte en la formación del orbital molecular sigma. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ pueden interaccionar para formar sólo orbitales moleculares π. El comportamiento mostrado en b) representa la interacción entre los orbitales $2p_y$ o entre los orbitales $2p_z$.*

molecular sigma de antienlace, como se muestra en la figura 10.24*a*). De manera alternativa, dos orbitales *p* pueden solaparse lateralmente para generar un orbital molecular pi de enlace y otro de antienlace (figura 10.24*b*).



En un ***orbital molecular pi*** (de enlace o de antienlace), *la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de una línea imaginaria entre los dos núcleos que se enlazan.* Dos electrones en un orbital molecular pi forman un enlace pi (véase la sección 10.5). Un

doble enlace casi siempre está constituido por un enlace sigma y un enlace pi; un triple enlace siempre está formado por un enlace sigma más dos enlaces pi.

10.7 Configuraciones de orbitales moleculares

Para comprender las propiedades de las moléculas se debe conocer cómo están distribuidos los electrones en los orbitales moleculares. El procedimiento para determinar la configuración electrónica de una molécula es análogo al que se utiliza para determinar la configuración electrónica de los átomos (véase la sección 7.8).

Reglas que gobiernan las configuraciones electrónicas moleculares y la estabilidad

Para escribir la configuración electrónica de una molécula, primero se deben acomodar los orbitales moleculares en orden creciente de energía. A continuación se utilizan las siguientes reglas para el llenado de los orbitales moleculares con electrones. Las reglas también ayudan a entender la estabilidad de los orbitales moleculares.



- El número de orbitales moleculares que se forman siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
- Cuanto más estable es el orbital molecular de enlace, menos estable será el orbital molecular de antienlace correspondiente.
- El llenado de los orbitales moleculares procede de menor a mayor energía. En una molécula estable, el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace siempre es mayor que el de los orbitales moleculares de antienlace porque los electrones se acomodan primero en los orbitales moleculares de enlace, que tienen menor energía.
- Al igual que un orbital atómico, cada orbital molecular puede aceptar dos electrones con espín opuesto, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.
- Cuando se agregan electrones a orbitales moleculares de la misma energía, la regla de Hund predice la distribución más estable; es decir, los electrones ocupan estos orbitales moleculares con espines paralelos.
- El número de electrones en los orbitales moleculares es igual a la suma de todos los electrones de los átomos que se enlazan.

Las moléculas de hidrógeno y de helio

Más adelante, en esta sección, se estudiarán moléculas formadas por átomos de elementos del segundo periodo. Antes de ello es conveniente predecir las estabilidades relativas de las especies sencillas H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2, utilizando el diagrama de niveles de energía que se muestra en la figura 10.25. Los orbitales σ_{1s} y $\sigma_{1s}^\star$ pueden acomodar un máximo de cuatro electrones. El número total de electrones aumenta desde uno para el H_2^+ hasta cuatro para el He_2. El principio de exclusión de Pauli establece que cada orbital molecular puede acomodar un máximo de dos electrones con espines opuestos. En estos casos sólo se considerarán las configuraciones electrónicas en el estado fundamental.

Para comparar las estabilidades de estas especies se determina su ***orden de enlace***, que se define como

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{número de electrones}\\ \text{en los OM de enlace}\end{array} - \begin{array}{c}\text{número de electrones}\\ \text{en los OM de antienlace}\end{array}\right) \qquad (10.2)$$

El orden de enlace indica la fuerza de un enlace. Por ejemplo, si hay dos electrones en el orbital molecular de enlace y ninguno en el orbital molecular de antienlace, el orden de enlace es de uno, lo que significa que hay un enlace covalente y que la molécula es estable. Observe que el orden de enlace puede tener un valor fraccionario, pero un orden de enlace

La medición cuantitativa de la fuerza de un enlace es la energía de disociación del enlace o energía de enlace (sección 9.10).

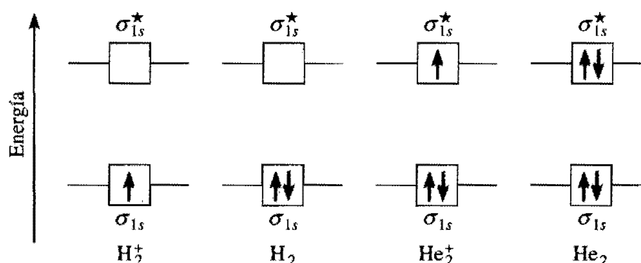


FIGURA 10.25 *Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y antienlace en H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2. En todas estas especies, los orbitales moleculares se forman por la interacción de dos orbitales 1s.*

de cero (o un valor negativo) significa que el enlace no tiene estabilidad y la molécula no puede existir. El orden de enlace sólo se utiliza cualitativamente con propósitos de comparación. Por ejemplo, un orbital molecular sigma de enlace con dos electrones y un orbital molecular pi de enlace con dos electrones tienen, cada uno, un orden de enlace de uno, a pesar de que estos dos enlaces difieren en fuerza de enlace (y en longitud de enlace) debido a las diferencias en la magnitud del solapamiento de los orbitales atómicos.

Ahora ya se pueden hacer predicciones con respecto a la estabilidad de H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2 (véase la figura 10.25). El ion molecular H_2^+ tiene sólo un electrón en el orbital σ_{1s}. Debido a que un enlace covalente consta de dos electrones en un orbital molecular de enlace, el H_2^+ tiene sólo la mitad de un enlace, o un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Así, se predice que la molécula de H_2^+ puede ser una especie estable. La configuración electrónica del H_2^+ se escribe como $(\sigma_{1s})^1$.

El expone en $(\sigma_{1s})^1$ indica que hay un electrón en el orbital molecular sigma de enlace.

La molécula de H_2 tiene dos electrones, ambos localizados en el orbital σ_{1s}. De acuerdo con el esquema propuesto, dos electrones equivalen a un enlace completo; como consecuencia, la molécula de H_2 tiene un orden de enlace de uno, o un enlace covalente completo. La configuración electrónica del H_2 se escribe como $(\sigma_{1s})^2$.

Para el ion molecular He_2^+ se colocan los primeros dos electrones en el orbital molecular σ_{1s} y, el tercer electrón, en el orbital $\sigma^\star_{1s}$. Debido a que el orbital molecular de antienlace está desestabilizado, se espera que He_2^+ sea menos estable que H_2. Hablando en términos generales, la inestabilidad que resulta por el electrón del orbital $\sigma^\star_{1s}$ se cancela por la estabilidad de uno de los electrones σ_{1s}. El orden de enlace es $\frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{2}$ y la estabilidad global de He_2^+ es semejante a la de la molécula de H_2^+. La configuración electrónica de He_2^+ es $(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^1$.

En He_2 hay dos electrones en el orbital σ_{1s} y dos electrones en el orbital $\sigma^\star_{1s}$, de forma que la molécula tendrá un orden de enlace de cero y no tiene estabilidad. La configuración electrónica de He_2 será $(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2$.

Resumiendo, se pueden acomodar estos ejemplos en orden decreciente de estabilidad:


$$H_2 > H_2^+, He_2^+ > He_2$$

Se sabe que la molécula de hidrógeno es una especie estable. Este sencillo método del orbital molecular predice que H_2^+ y He_2^+ también tienen cierta estabilidad, ya que ambos tienen un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Su existencia se ha confirmado experimentalmente. Se concluye que H_2^+ es ligeramente más estable que He_2^+, debido a que hay sólo un electrón en el ion molecular de hidrógeno y, como consecuencia, no hay repulsión electrón-electrón. Más aún, H_2^+ también tiene menor repulsión nuclear que He_2^+. Se predijo que He_2 no tendría estabilidad, pero en 1993 se demostró su existencia. La "molécula" es muy inestable y tiene sólo una existencia transitoria bajo condiciones creadas especialmente.

Moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo

A continuación se estudiará la configuración electrónica del estado fundamental de las moléculas formadas por elementos del segundo periodo. Sólo se considerará el caso más sencillo, el de las ***moléculas diatómicas homonucleares***, o *moléculas diatómicas formadas por átomos del mismo elemento.*

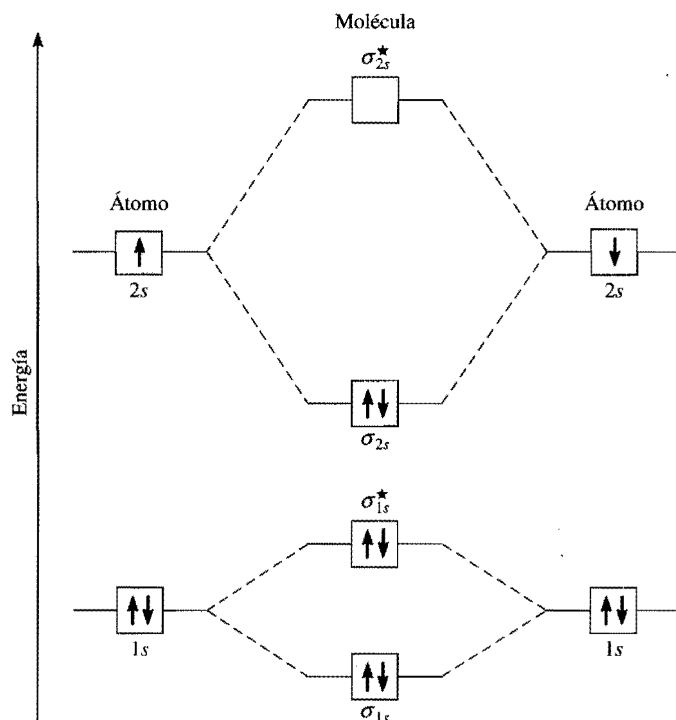


FIGURA 10.26 *Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares de la molécula de Li_2. Los seis electrones del Li_2 (la configuración electrónica del Li es $1s^22s^1$) están en los orbitales σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$ y σ_{2s}. Debido a que hay dos electrones en cada uno de los orbitales σ_{1s} y en $\sigma^{\star}_{1s}$ (como en el He_2), no hay un efecto neto de enlace o de antienlace. Como consecuencia, el único enlace covalente del Li_2 se forma con los dos electrones del orbital molecular de enlace σ_{2s}.*

En la figura 10.26 se muestra el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el primer miembro del segundo periodo, el Li_2. Estos orbitales moleculares se forman por el traslape de los orbitales 1*s* y 2*s*. Se utilizará este diagrama para todas las moléculas diatómicas, como se verá en breve.

La situación es más compleja cuando en los enlaces también participan los orbitales *p*. Dos orbitales *p* pueden formar tanto un enlace sigma como un enlace pi. Debido a que hay tres orbitales *p* para cada átomo de un elemento del segundo periodo, se sabe que de la interacción constructiva resulta un orbital molecular sigma y dos orbitales moleculares pi. El orbital molecular sigma se forma por el solapamiento de los orbitales $2p_x$ a lo largo del eje internuclear, es decir, el eje *x*. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ son perpendiculares al eje *x* y se solapan lateralmente para formar dos orbitales moleculares pi. Los orbitales moleculares se denominan orbitales σ_{2p_x}, π_{2p_y} y π_{2p_z}, donde los subíndices indican el orbital atómico que interviene en la formación del orbital molecular. Como se muestra en la figura 10.24, por lo general el solapamiento de los dos orbitales *p* es mayor en un orbital molecular σ que en un orbital molecular π, por lo que se espera que el primero tenga menor energía. Sin embargo, en realidad la energía de los orbitales moleculares aumenta como sigue:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2p_y} = \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x} < \pi^*_{2p_y} = \pi^*_{2p_z} < \sigma^*_{2p_x}$$

La inversión del orbital σ_{2p_x} con π_{2p_y} y π_{2p_z} se debe a interacciones complejas entre los orbitales 2*s* y 2*p*. Como resultado, el orbital σ_{2p_x} tiene mayor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}, en el caso de moléculas ligeras como B_2, C_2 y N_2, pero tiene menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} en el caso de O_2 y F_2.

Con estos conceptos y la figura 10.27, que muestra el orden de aumento de la energía de los orbitales moleculares 2*p*, es posible escribir las configuraciones electrónicas y predecir las propiedades magnéticas, así como el orden de enlace de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo. Se considerarán algunos ejemplos.

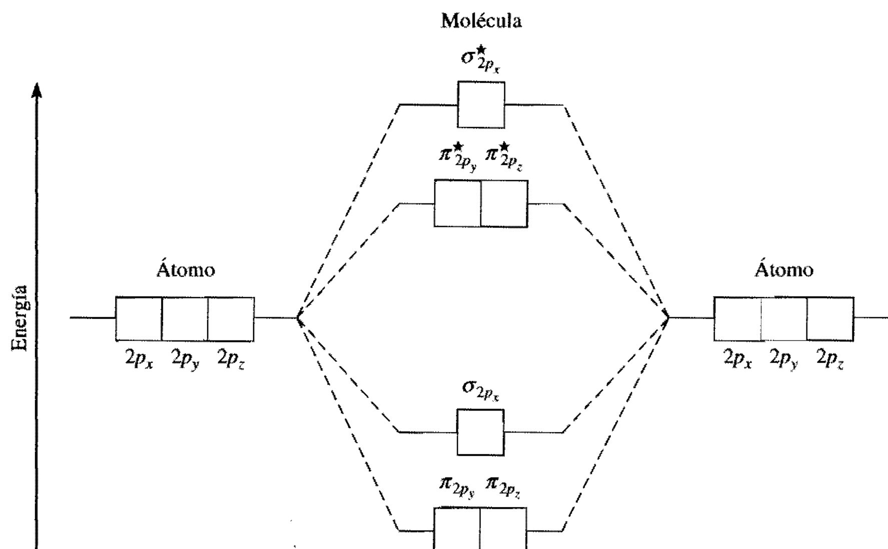


FIGURA 10.27 *Diagrama general de niveles de energía de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo Li_2, Be_2, B_2, C_2 y N_2. Por simplificar, se han omitido los orbitales σ_{1s} y σ_{2s}. Observe que en estas moléculas el orbital σ_{2p_x} tiene mayor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}. Esto significa que los electrones en los orbitales σ_{2p_x} son menos estables que aquellos que están en π_{2p_y} y π_{2p_z}. Para O_2 y F_2, el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}.*

La molécula de litio (Li_2)

La configuración electrónica del Li es $1s^22s^1$, por lo que el Li_2 tiene un total de seis electrones. De acuerdo con la figura 10.26, estos electrones se localizan en los orbitales moleculares σ_{1s}, $\sigma^\star_{1s}$ y σ_{2s} (dos en cada uno). Los electrones de σ_{1s}, y $\sigma^\star_{1s}$ no contribuyen en realidad al enlace en el Li_2. Así, la configuración electrónica de los orbitales moleculares del Li_2 es $(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$. Debido a que hay dos electrones más en los orbitales moleculares de enlace que en los de antienlace, el orden de enlace es 1 [véase la ecuación (10.2)]. Se concluye que la molécula de Li_2 es estable y, debido a que no tiene electrones con espines desapareados, debe ser diamagnética. De hecho, se sabe que existen las moléculas diamagnéticas de Li_2 en fase de vapor.

La molécula de carbono (C_2)

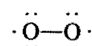
La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^22s^22p^2$; así, la molécula de C_2 tiene 12 electrones. A partir del esquema de enlace del Li_2, se colocan los cuatro electrones adicionales del carbono en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}. Como consecuencia, la configuración electrónica de C_2 es

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^\star_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$$

El orden de enlace es 2 y la molécula debe ser diamagnética. Nuevamente, se han detectado moléculas de C_2 diamagnéticas en fase de vapor. Observe que ambos dobles enlaces en C_2 son enlaces pi debido a los cuatro electrones en los dos orbitales moleculares pi. En la mayoría de las otras moléculas, un doble enlace está formado por un enlace sigma y un enlace pi.

La molécula de oxígeno (O_2)

Como se indicó antes, la teoría de enlace valencia no explica las propiedades magnéticas de la molécula de oxígeno. Para mostrar los dos electrones desapareados del O_2 es necesario dibujar una estructura resonante alternativa a la que se presenta en la página 398:



Esta estructura no es satisfactoria en, al menos, dos aspectos. Primero, porque implica la presencia de un enlace covalente sencillo, mientras que las evidencias experimentales

Tabla 10.5 Propiedades de moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo*

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	
$\sigma^*_{2p_x}$	□	□	□	□	□	□	$\sigma^*_{2p_x}$
$\pi^*_{2p_y}, \pi^*_{2p_z}$	□□	□□	□□	□□	↑ ↑	↑↓ ↑↓	$\pi^*_{2p_y}, \pi^*_{2p_z}$
σ_{2p_x}	□	□	□	↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	$2p_y$, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	□□	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2p_x}
σ^*_{2s}	□	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ^*_{2s}
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s}
Orden de enlace	1	1	2	3	2	1	
Longitud de enlace (pm)	267	159	131	110	121	142	
Energía de enlace (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Propiedades magnéticas	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	

*Por simplificación se omiten los orbitales σ_{1s} y σ^*_{1s}. Estos dos orbitales tienen un total de cuatro electrones. Recuerde que para O_2 y F_2, σ_{2p_x} tiene menor energía que π_{2p_y} y π_{2p_z}.

sugieren fuertemente que en esta molécula hay un doble enlace. Segundo, porque coloca siete electrones de valencia alrededor de cada átomo de oxígeno, lo que es una violación a la regla del octeto.

La configuración electrónica del O en estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^4$; así hay 16 electrones en O_2. Utilizando el orden de aumento de energía de los orbitales moleculares que se analizó con anterioridad, se escribe la configuración electrónica del estado fundamental del O_2 como

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi^*_{2p_y})^1(\pi^*_{2p_z})^1$$

De acuerdo con la regla de Hund, los dos últimos electrones se acomodan en los orbitales $\pi^*_{2p_y}$ y $\pi^*_{2p_z}$ con espines paralelos. Sin tomar en cuenta los orbitales σ_{1s} y σ_{2s} (debido a que su efecto neto sobre el enlace es de cero) se calcula el orden de enlace de O_2 utilizando la ecuación (10.2):

$$\text{orden de enlace} = \tfrac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Por tanto, la molécula de O_2 tiene un orden de enlace de 2 y es paramagnética. Esta predicción está de acuerdo con la observación experimental.

En la tabla 10.5 se resumen las propiedades generales de las moléculas diatómicas estables del segundo periodo.

En el ejemplo 10.6 se muestra cómo la teoría de OM ayuda a predecir las propiedades moleculares de los iones.

Ejemplo 10.6 El ion N_2^+ se puede preparar bombardeando la molécula de N_2 con electrones acelerados. Prediga las siguientes propiedades del N_2^+: *a)* configuración electrónica, *b)* orden de enlace, *c)* carácter magnético y *d)* longitud de enlace, relacionada con la longitud del enlace de N_2 (¿es más largo o más corto?).

Razonamiento y solución De la tabla 10.5 se deducen las propiedades de los iones que se forman a partir de moléculas diatómicas homonucleares.

a) Debido a que N_2^+ tiene un electrón menos que N_2, su configuración electrónica es

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^{\star}_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^1$$

b) El orden de enlace de N_2^+ se encuentra utilizando la ecuación (10.2):

$$\text{orden de enlace} = \tfrac{1}{2}(9 - 4) = 2.5$$

c) El N_2^+ tiene un electrón desapareado, por tanto es paramagnético.

d) Debido a que los electrones en los orbitales moleculares de enlace son los responsables de mantener unidos los átomos, el N_2^+ tiene un enlace más débil y, por tanto, más largo que el enlace del N_2. (De hecho, la longitud del enlace N_2^+ es 112 pm, mientras que la longitud del enlace del N_2 es 110 pm.)

Problemas similares: 10.55, 10.56.

Ejercicio ¿Cuál de las siguientes especies tendrá mayor longitud de enlace: F_2 o F_2^-?

10.8 Orbitales moleculares deslocalizados

Hasta ahora se ha estudiado el enlace químico sólo en términos de pares de electrones. Sin embargo, las propiedades de una molécula no siempre se pueden explicar con exactitud con una sola estructura. Uno de estos casos lo constituye la molécula de O_3, estudiada en la sección 9.8. En ese momento el dilema se resolvió introduciendo el concepto de resonancia. En esta sección se abordará el problema de otra forma, aplicando el modelo del orbital molecular. Al igual que en la sección 9.8, se utilizarán como ejemplos la molécula de benceno y el ion carbonato. Observe que en el estudio del enlace en las moléculas o iones poliatómicos es conveniente, primero, determinar el estado de hibridación de los átomos presentes (modelo de enlace valencia) seguido por la formación de los orbitales moleculares apropiados.

La molécula de benceno

El benceno (C_6H_6) es una molécula plana hexagonal con los átomos de carbono situados en los seis vértices. Todos los enlaces carbono-carbono son iguales en longitud y en fuerza, al igual que todos los enlaces carbono-hidrógeno, y todos los ángulos CCC y HCC son de 120°. Como consecuencia, cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y forma tres enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y con un átomo de hidrógeno (figura 10.28). Esta distribución deja un orbital $2p_z$ de cada átomo de carbono sin participar en la hibridación y perpendicular al plano de la molécula de benceno, o al *anillo bencénico*, como se conoce comúnmente. Tal descripción se parece a la configuración del etileno (C_2H_4), analizada en la sección 10.5, excepto porque en este caso hay seis orbitales $2p_z$ que no participaron en la hibridación, en una distribución cíclica.

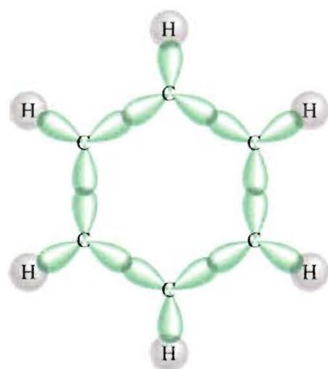


FIGURA 10.28 *Formación del enlace sigma en la molécula de benceno. Cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y forma enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y otro enlace sigma con un átomo de hidrógeno.*

Debido a su orientación y forma semejantes, cada orbital $2p_z$ se solapa con otros dos, uno de cada átomo de carbono adyacente. De acuerdo con las reglas mostradas en la página 401, la interacción de seis orbitales $2p_z$ conduce a la formación de seis orbitales moleculares pi, de los cuales tres son de enlace y tres de antienlace. Por tanto, una molécula de benceno en su estado fundamental tiene seis electrones en los tres orbitales moleculares pi de enlace, dos electrones con los espines apareados en cada orbital (figura 10.29).

A diferencia de los orbitales moleculares pi de enlace del etileno, los del benceno forman ***orbitales moleculares deslocalizados***, ya que *no están confinados entre dos átomos enlazados adyacentes, sino que en realidad están dispersos sobre tres o más áto-*

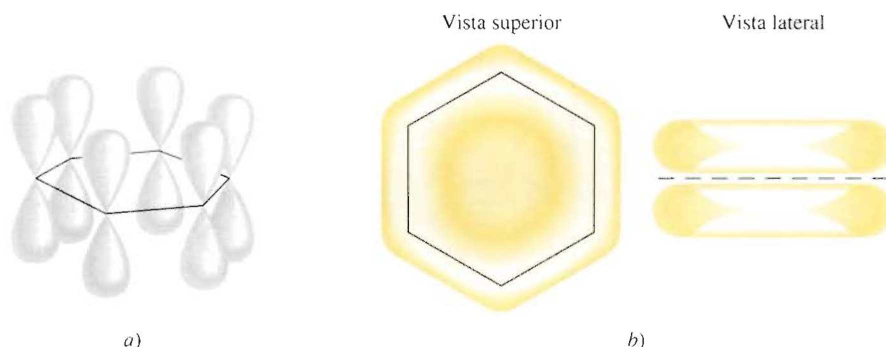


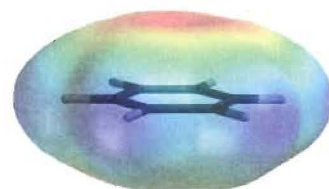
FIGURA 10.29 *a) Los seis orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono en el benceno. b) El orbital molecular deslocalizado formado por el solapamiento de los orbitales $2p_z$. El orbital molecular deslocalizado posee simetría pi y se localiza arriba y abajo del plano del anillo bencénico. En realidad, estos orbitales $2p_z$ se pueden combinar de seis formas diferentes formando tres orbitales moleculares de enlace y tres de antienlace. Aquí sólo se muestra el más estable.*

mos. Como consecuencia, los electrones que se encuentran en cualquiera de estos tres orbitales tienen libertad para moverse alrededor del anillo bencénico. Por esta razón, la estructura del benceno algunas veces se representa como



en la cual el círculo indica que los enlaces pi entre los átomos de carbono no están confinados a pares individuales de átomos; más aún, la densidad de los electrones pi está uniformemente distribuida en toda la molécula de benceno. En el diagrama simplificado no se muestran los átomos de carbono ni de hidrógeno.

Ahora es posible afirmar que cada enlace carbono-carbono en el benceno contiene un enlace sigma y un enlace pi "parcial". Como consecuencia, el orden de enlace entre cualquier par de átomos de carbono adyacentes es entre 1 y 2. Así, la teoría del orbital molecular ofrece una alternativa para la propuesta de la resonancia, que se basa en la teoría de enlace valencia. (Las estructuras resonantes del benceno se muestran en la página 350.)



Densidad electrónica (en color rojo) arriba y abajo del plano de la molécula de benceno. Por simplificación, sólo se muestra el esqueleto de la molécula.

El ion carbonato

Los compuestos cíclicos como el benceno no son los únicos con orbitales moleculares deslocalizados. Analice los enlaces en el ion carbonato (CO_3^{2-}). El modelo RPECV predice una geometría trigonal plana para el ion carbonato, semejante a la del BF_3. La estructura plana del ion carbonato se puede explicar suponiendo que el átomo de carbono tiene hibridación sp^2. El átomo de C forma enlaces sigma con tres átomos de O. Así, el orbital $2p_z$ del átomo de C, que no intervino en la hibridación, puede solaparse simultáneamente con los orbitales $2p_z$ de los tres átomos de O (figura 10.30). El resultado es un orbital

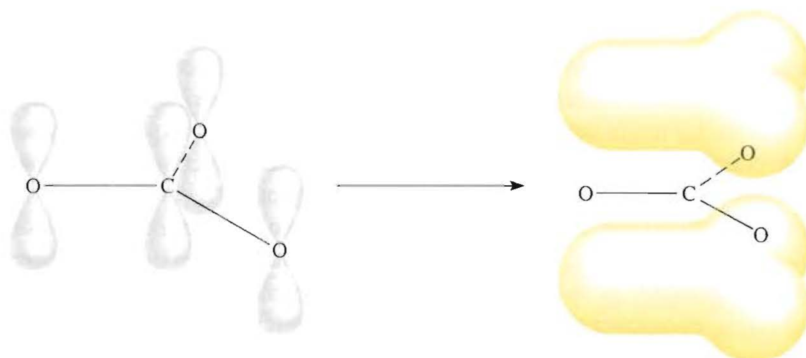


FIGURA 10.30 *Enlace en el ion carbonato. El átomo de carbono forma tres enlaces sigma con los tres átomos de oxígeno. Además, los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y de oxígeno se solapan para formar orbitales moleculares deslocalizados, de manera que también hay un enlace parcial pi entre el átomo de carbono y los tres átomos de oxígeno.*

La química en acción

El buckyball ¿algún otro?

En 1985, los químicos de la Universidad Rice, en Texas, utilizaron un rayo láser de alta energía para producir la evaporación del grafito en un intento por crear moléculas poco comunes que se creía existían en el espacio interestelar. La espectrometría de masas reveló que uno de los productos era una especie desconocida de fórmula C_{60}. Debido a su tamaño y al hecho de que era de carbono puro, esta molécula tenía una forma extraña, en la que trabajaron varios investigadores utilizando papel, tijeras y cinta adhesiva. Posteriormente, las mediciones de espectroscopia de rayos X confirmaron que la forma de C_{60} es la de una esfera hueca con los átomos de carbono localizados en cada uno de 60 vértices. Geométricamente, el buckyball (abreviatura de "buckminsterfulereno") es la molécula con mayor simetría que se conoce. Sin embargo, a pesar de sus características únicas, su esquema de enlace se obtiene directamente. Cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y tiene orbitales moleculares deslocalizados que se extienden sobre la estructura completa.



La geometría del buckyball C_{60} (izquierda) se parece a un balón de futbol (derecha). Los científicos llegaron a esta estructura juntando recortes de papel de los hexágonos y pentágonos necesarios para acomodar 60 átomos de carbono en los puntos de intersección.

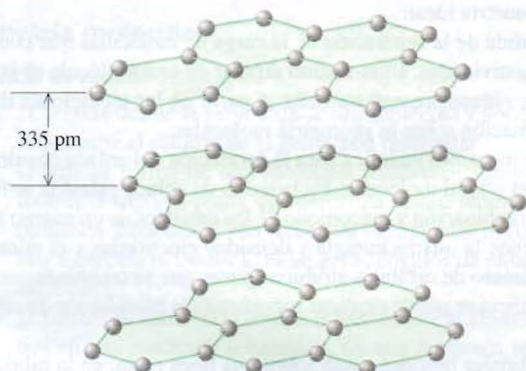
El descubrimiento del buckyball generó un gran interés en la comunidad científica. Se encontraban con un nuevo alótropo del carbono, con una geometría intrigante y con propiedades desconocidas, digno de investigación. Desde 1985 los químicos crearon una clase de *fulerenos* con 70, 76 e incluso mayor número de átomos de carbono. Más aún, se ha encontrado que el buckyball es un componente natural del hollín, y que los fulerenos C_{60} y C_{70} se encontraron en una muestra de una roca al noroeste de Rusia.

El buckyball, así como otros miembros de mayor peso, representan un concepto totalmente nuevo de arquitectura molecular, con implicaciones todavía imprevistas. Algunos estudios han mostrado que los fulerenos y sus derivados pueden actuar como superconductores y lubricantes a altas temperaturas y también como catalizadores. Un descubrimiento fascinante, realizado en 1991 por científicos japoneses, fue la identificación de estructuras relacionadas con el buckyball. Estas moléculas tienen cientos de nanómetros de longitud y presentan una forma tubular con una cavidad interna aproximada de 15 nanómetros de diámetro. Las moléculas de los "buckytubos" o "nanotubos" (así denominados por su tamaño) presentan cualquiera de dos estructuras diferentes. Una de ellas es una placa sencilla de grafito que termina, en ambos extremos, con una especie de buckyball truncado. La otra es un tubo en espiral que tiene entre 2 y 30 capas parecidas al grafito. Los buckytubos son bastante más fuertes que los alambres de acero de dimensiones semejantes y algún día se podrán utilizar para la fabricación de bicicletas ultraligeras, en el recubrimiento de los motores de las naves espaciales y para raquetas de tenis. También servirán como moldes para la fabricación de alambres metálicos muy delgados que se utilizan en circuitos microscópicos integrados, o como "envases" para el almacenamiento de moléculas.

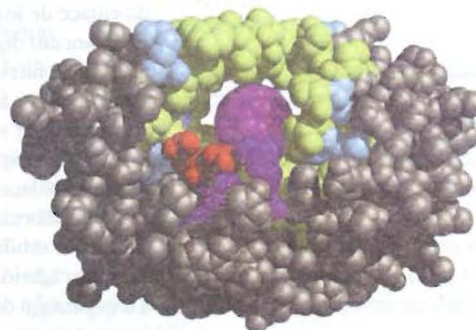
Como primera aplicación biológica del buckyball, los químicos de la Universidad de California, en San

molecular deslocalizado que se extiende sobre los cuatro núcleos de tal forma que la densidad electrónica (y por tanto el orden de enlace) en todos los enlaces carbono-oxígeno son iguales. La teoría del orbital molecular proporciona una explicación alternativa aceptable con respecto a las propiedades del ion carbonato en comparación con las estructuras resonantes del ion que se mostraron en la página 349.

Se debe observar que las moléculas con orbitales moleculares deslocalizados por lo general son más estables que las que tienen orbitales moleculares que sólo abarcan dos átomos. Por ejemplo, la molécula de benceno, que contiene orbitales moleculares deslocalizados, es químicamente menos reactiva (y por tanto más estable) que las moléculas que contienen enlaces C═C "localizados", como es el caso del etileno.

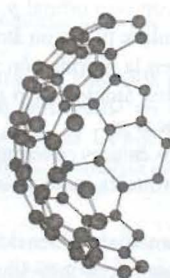


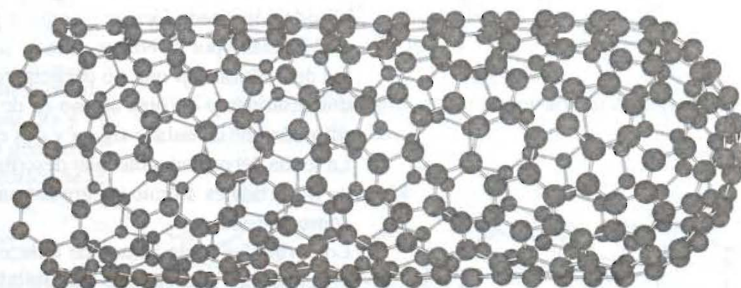
El grafito está formado por capas de anillos de carbono de seis miembros.



Modelo generado por computadora que muestra el sitio de unión de un derivado del buckyball con la proteasa de VIH que normalmente se une con la proteína necesaria para la reproducción del VIH. La estructura del buckyball (en color púrpura) se une fuertemente al sitio activo y evita que la enzima lleve a cabo su función.

La estructura de un buckytubo consistente en una sola capa de átomos de carbono. Observe que la "tapa" de buckyball truncada, que se ha separado del resto del buckytubo en esta vista, tiene una estructura diferente a la porción cilíndrica del tubo, que es semejante al grafito. Los químicos han desarrollado formas de abrir la tapa para colocar otras moléculas dentro del tubo.





Francisco y Santa Bárbara, descubrieron, en 1993, que puede ayudar en el diseño de fármacos para el tratamiento del SIDA. El virus de inmunodeficiencia humana (VIH) que causa el SIDA, se reproduce sintetizando una proteína de cadena larga que la enzima VIH-proteasa corta en pequeños segmentos. Entonces, una forma de detener el SIDA podría ser desactivando dicha enzima. Cuando los químicos hicieron reaccionar un derivado del buckyball, soluble en agua, con VIH-proteasa, encontraron que se une a la porción de la enzima que causa la ruptura de la proteína reproductiva y, por tanto, evita la reproducción del virus VIH. Como consecuencia, el virus ya no pudo infectar más células humanas, a nivel laboratorio. El buckyball, por sí mismo, no es propiamente un fármaco para utilizarse contra el SIDA debido a sus efectos colaterales y otras dificultades, pero sí proporciona un modelo para el desarrollo de dichos fármacos.

Ecuaciones clave

- $\mu = Q \times r$ (10.1) Expresión del momento dipolar en términos de carga (Q) y distancia de separación entre las cargas (r).
- $$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}\left(\begin{matrix}\text{número de electrones}\\ \text{en los OM de enlace}\end{matrix} - \begin{matrix}\text{número de electrones}\\ \text{en los OM de antienlace}\end{matrix}\right) \quad (10.2)$$

Resumen de hechos y conceptos

1. El modelo de RPECV que predice la geometría molecular se basa en la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia se repelen entre sí y tienden a permanecer lo más separados posible.

2. De acuerdo con el modelo de RPECV, la geometría molecular se puede predecir a partir del número de pares de electrones de enlace y de pares libres. Los pares libres repelen a otros pares con más fuerza que los pares enlazantes, lo que provoca una distorsión de los ángulos de enlace de lo que sería la geometría ideal.
3. El momento dipolar es una medida de la separación de la carga en moléculas que contienen átomos de diferentes electronegatividades. El momento dipolar de una molécula es la resultante de todos los momentos de enlace presentes en ella. A partir de las mediciones del momento dipolar se obtiene información sobre la geometría molecular.
4. Existen dos explicaciones de la mecánica cuántica para la formación del enlace covalente: la teoría de enlace valencia y la del orbital molecular. En la teoría de enlace valencia se forman orbitales híbridos mediante la combinación y reacomodo de los orbitales de un mismo átomo. Todos los orbitales híbridos tienen la misma energía y densidad electrónica y el número de orbitales híbridos es igual al número de orbitales atómicos puros que se combinan.
5. La expansión de la capa de valencia se puede explicar suponiendo la hibridación de orbitales *s*, *p* y *d*.
6. En la hibridación *sp* los dos orbitales híbridos están sobre una línea recta; en la hibridación sp^2, los tres orbitales híbridos están dirigidos hacia los vértices de un triángulo; en la hibridación sp^3, los cuatro orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro; en la hibridación sp^3d, los cinco orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de una bipirámide trigonal; en la hibridación sp^3d^2, los seis orbitales híbridos apuntan hacia los vértices de un octaedro.
7. En un átomo con hibridación sp^2 (por ejemplo, el carbono) el orbital *p* que no participó en la hibridación puede formar un enlace pi con otro orbital *p*. Un doble enlace carbono-carbono está formado por un enlace sigma y un enlace pi. En un átomo de carbono con hibridación *sp*, los dos orbitales *p* que no participaron en la hibridación pueden formar dos enlaces pi, con dos orbitales *p* de otro átomo (o de otros átomos). Un triple enlace carbono-carbono está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.
8. La teoría del orbital molecular describe los enlaces en términos de la combinación y reacomodo de los orbitales atómicos para formar orbitales moleculares que se asocian con la molécula como un todo.
9. Los orbitales moleculares de enlace aumentan la densidad electrónica entre los núcleos y tienen menor energía que los orbitales atómicos individuales. Los orbitales moleculares de antienlace presentan una región de densidad electrónica cero entre los núcleos y tienen un nivel de energía mayor que los orbitales atómicos individuales.
10. Para los orbitales moleculares se escriben las configuraciones electrónicas de la misma forma que para los orbitales atómicos, llenándolos con electrones en orden creciente de niveles de energía. El número de orbitales moleculares siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. El principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund gobiernan el llenado de los orbitales moleculares.
11. Las moléculas son estables si el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace es mayor que el número de electrones en los orbitales moleculares de antienlace.
12. Los orbitales moleculares deslocalizados, en los cuales los electrones tienen libertad para moverse alrededor de toda una molécula o de un grupo de átomos, están formados por electrones de orbitales *p* de átomos adyacentes. Los orbitales moleculares deslocalizados proporcionan una alternativa a las estructuras resonantes para explicar las propiedades moleculares observadas.

Palabras clave

Capa de valencia, p. 368
Enlace pi (enlace π), p. 394
Enlace sigma (enlace σ), p. 394
Hibridación, p. 386
Modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV), p. 368
Molécula diatómica homonuclear, p. 402
Molécula no polar, p. 378
Molécula polar, p. 378
Momento dipolar (μ), p. 378
Orbital híbrido, p. 386
Orbital molecular de antienlace, p. 398
Orbital molecular de enlace, p. 398
Orbital molecular deslocalizado, p. 406
Orbital molecular pi, p. 400
Orbital molecular sigma, p. 399
Orbital molecular, p. 398
Orden de enlace, p. 401

Preguntas y problemas

Geometría molecular

Preguntas de repaso

10.1 ¿Cómo se define la geometría de una molécula y por qué es importante el estudio de la geometría molecular?

10.2 Dibuje la forma de una molécula triatómica lineal, una molécula trigonal plana que contenga cuatro átomos, una molécula tetraédrica, una molécula bipiramidal trigonal y una molécula octaédrica. Indique los ángulos de enlace en cada caso.

10.3 ¿Cuántos átomos están unidos directamente al átomo central en una molécula tetraédrica, en una molécula bipiramidal trigonal y en una molécula octaédrica?

10.4 Analice las características básicas del modelo de RPECV. Explique por qué la magnitud de la repulsión disminuye en el siguiente orden: par libre-par libre > par libre-par enlazante > par enlazante-par enlazante.

10.5 En la distribución bipiramidal trigonal, ¿por qué un par libre ocupa una posición ecuatorial en lugar de ocupar una posición axial?

10.6 La geometría del CH_4 podría ser cuadrada plana, con los cuatro átomos de H en los vértices de un cuadrado y el átomo de C en el centro del mismo. Dibuje esta geometría y compare su estabilidad con la geometría tetraédrica de la molécula de CH_4.

Problemas

10.7 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies, utilizando el modelo de RPECV: *a)* PCl_3, *b)* $CHCl_3$, *c)* SiH_4, *d)* $TeCl_4$.

10.8 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies: *a)* $AlCl_3$, *b)* $ZnCl_2$, *c)* $ZnCl_4^{2-}$.

10.9 Prediga la geometría de las siguientes moléculas, utilizando el método de RPECV: *a)* $HgBr_2$, *b)* N_2O (la distribución de los átomos es NNO), *c)* SCN^- (la distribución de los átomos es SCN).

10.10 Prediga la geometría de los siguientes iones: *a)* NH_4^+, *b)* NH_2^-, *c)* CO_3^{2-}, *d)* ICl_2^-, *e)* ICl_4^-, *f)* AlH_4^-, *g)* $SnCl_5^-$, *h)* H_3O^+, *i)* BeF_4^{2-}.

10.11 Describa la geometría alrededor de cada uno de los tres átomos centrales en la molécula CH_3COOH.

10.12 ¿Cuáles de las siguientes especies son tetraédricas? $SiCl_4$, SeF_4, XeF_4, CI_4, $CdCl_4^{2-}$.

Momento dipolar

Preguntas de repaso

10.13 Defina momento dipolar. ¿Cuáles son las unidades y el símbolo para el momento dipolar?

10.14 ¿Cuál es la relación entre el momento dipolar y el momento de enlace? ¿Cómo es posible que una molécula con momentos de enlace sea no polar?

10.15 Explique por qué un átomo no puede tener un momento dipolar permanente.

10.16 Explique por qué los enlaces de las moléculas de hidruro de berilio (BeH_2) son polares y, sin embargo, el momento dipolar de la molécula es cero.

Problemas

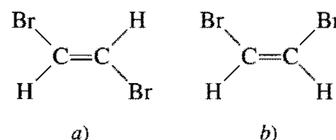
10.17 De acuerdo con la tabla 10.3, acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O, H_2S, H_2Te, H_2Se.

10.18 Los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno disminuyen del HF al HI (véase la tabla 10.3). Explique esta tendencia.

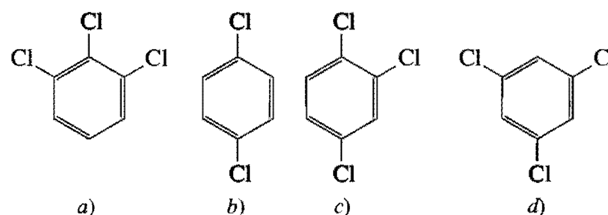
10.19 Acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O, CBr_4, H_2S, HF, NH_3, CO_2.

10.20 ¿La molécula de OCS tendrá un momento dipolar mayor o menor que el CS_2?

10.21 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene mayor momento dipolar?



10.22 Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de momento dipolar:



Teoría de enlace valencia

Preguntas de repaso

10.23 ¿Cuál es la teoría de enlace valencia? ¿En qué se diferencia del concepto de Lewis sobre el enlace químico?

10.24 Utilice la teoría de enlace valencia para explicar el enlace en Cl_2 y en HCl. Muestre cómo se solapan los orbitales atómicos para formar un enlace.

10.25 Dibuje una curva de energía potencial para la formación del enlace en F_2.

Hibridación

Preguntas de repaso

10.26 ¿Qué es la hibridación de orbitales atómicos? ¿Por qué es imposible que un átomo aislado exista en estado de hibridación?

10.27 ¿Cuál es la diferencia entre un orbital híbrido y un orbital atómico puro? ¿Pueden participar en una hibridación dos orbitales $2p$ de un átomo para formar dos orbitales híbridos?

10.28 ¿Cuál es el ángulo entre dos orbitales híbridos del mismo átomo en cada uno de los siguientes casos? *a)* orbitales híbridos sp entre sí, *b)* orbitales híbridos sp^2 entre sí, *c)* orbitales híbridos sp^3 entre sí.

10.29 ¿Cómo se distingue entre un enlace sigma y un enlace pi?

10.30 ¿Cuáles de los siguientes pares de orbitales atómicos sobre átomos adyacentes se pueden solapar para formar un enlace sigma? ¿Cuáles se solapan para formar un enlace pi? ¿Cuáles no se pueden solapar (no forman enlace)? Considere que el eje x es el eje internuclear, es decir, es la línea que une los núcleos de los dos átomos. *a)* $1s$ y $1s$, *b)* $1s$ y $2p_x$, *c)* $2p_x$ y $2p_y$, *d)* $3p_y$ y $3p_y$, *e)* $2p_x$ y $2p_x$, *f)* $1s$ y $2s$.

Problemas

10.31 Describa el esquema de enlace de la molécula de AsH_3 en términos de hibridación.

10.32 ¿Cuál es la hibridación del Si en SiH_4 y en $H_3Si—SiH_3$?

10.33 Describa el cambio de hibridación (de haberlo) del átomo de Al en la siguiente reacción:



$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

10.34 Considere la reacción



$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B—NH_3$$

Describa los cambios de hibridación (de haberlos) de los átomos de B y N que resultan de la reacción.

10.35 ¿Cuáles orbitales híbridos utiliza el átomo de nitrógeno en cada una de las siguientes especies? *a)* NH_3, *b)* $H_2N—NH_2$, *c)* NO_3^-.

10.36 ¿Cuáles son los orbitales híbridos de los átomos de carbono en las siguientes moléculas?
a) $H_3C—CH_3$
b) $H_3C—CH{=}CH_2$
c) $CH_3—C{\equiv}C—CH_2OH$
d) $CH_3CH{=}O$
e) CH_3COOH

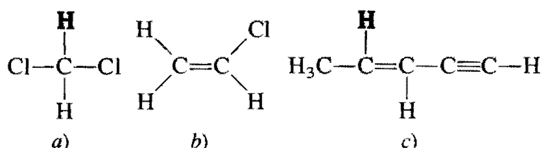
10.37 Especifique qué orbitales híbridos utiliza el átomo de carbono en cada una de las siguientes especies: *a)* CO, *b)* CO_2, *c)* CN^-.

10.38 ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de N en el ion azida, N_3^-? (Distribución de los átomos: NNN.)

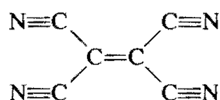
10.39 La molécula de aleno $H_2C{=}C{=}CH_2$ es lineal (los tres átomos de C están en línea recta). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de carbono? Dibuje un diagrama que muestre la formación de los enlaces sigma y los enlaces pi en el aleno.

10.40 Describa la hibridación del fósforo en el PF_5.

10.41 ¿Cuántos enlaces sigma y cuántos enlaces pi hay en cada una de las siguientes moléculas?



10.42 ¿Cuántos enlaces pi y cuántos enlaces sigma hay en la molécula de tetracianoetileno?



Teoría del orbital molecular

Preguntas de repaso

10.43 ¿Cuál es la teoría del orbital molecular? ¿En qué se diferencia de la teoría de enlace valencia?

10.44 Defina los siguientes términos: orbital molecular de enlace, orbital molecular de antienlace, orbital molecular pi, orbital molecular sigma.

10.45 Dibuje un esquema de la forma de los siguientes orbitales moleculares: σ_{1s}, $\sigma_{1s}^{\star}$, π_{2p} y $\pi_{2p}^{\star}$. ¿Cómo son sus energías comparadas?

10.46 Explique el significado del orden de enlace. ¿Puede utilizarse dicho orden para hacer comparaciones cuantitativas de las fuerzas de los enlaces químicos?

Problemas

10.47 Explique, en términos del orbital molecular, los cambios en la distancia internuclear H—H que ocurren cuando el H_2 molecular se ioniza, primero a H_2^+ y después a H_2^{2+}.

10.48 La formación de H_2 a partir de sus átomos es un proceso energéticamente favorable. Sin embargo, estadísticamente la probabilidad de que dos átomos de H reaccionen es menor al 100%. Aparte de la consideración energética, ¿cómo podría explicarse esta observación, basándose en los espines de los electrones de los dos átomos de H?

10.49 Dibuje un diagrama de los niveles de energía de orbitales moleculares para cada una de las siguientes especies: He_2, HHe, He_2^+. Compare sus estabilidades relativas en función de orden de enlace. (Considere el HHe como una molécula diatómica con tres electrones.)

10.50 Acomode las siguientes especies en orden de estabilidad creciente: Li_2, Li_2^+, Li_2^-. Justifique la elección con un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares.

10.51 Utilice la teoría del orbital molecular para explicar por qué no existe la molécula de Be_2.

10.52 Explique en términos de la teoría del orbital molecular, ¿cuál de las siguientes especies tiene una longitud de enlace mayor, B_2 o B_2^+?

10.53 El acetileno (C_2H_2) tiene tendencia a perder dos protones (H^+) y formar el ion carburo (C_2^{2-}), el cual está presente en numerosos compuestos iónicos, como CaC_2 y MgC_2. Describa el esquema de enlace en el ion C_2^{2-} en términos de la teoría del orbital molecular. Compare el orden de enlace del C_2^{2-} con el del C_2.

10.54 Compare la teoría de Lewis y la teoría del orbital molecular para el estudio de la molécula de oxígeno.

10.55 Explique por qué el orden de enlace de N_2 es mayor que el orden de enlace de N_2^+, y sin embargo el orden de enlace de O_2 es menor que el de O_2^+.

10.56 Compare las estabilidades relativas de las siguientes especies e indique sus propiedades magnéticas (es decir, si son diamagnéticas o paramagnéticas): O_2, O_2^+, O_2^- (ion superóxido), O_2^{2-} (ion peróxido).

10.57 Utilice la teoría del orbital molecular para comparar las estabilidades relativas de F_2 y F_2^+.

10.58 Un enlace sencillo casi siempre es un enlace sigma, y un doble enlace casi siempre está formado por un enlace sigma y un enlace pi. Existen pocas excepciones para esta regla.

Demuestre que las moléculas de B_2 y de C_2 constituyen ejemplos de estas excepciones.

Orbitales moleculares deslocalizados

Preguntas de repaso

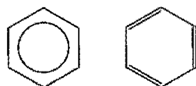
10.59 ¿En qué se diferencia un orbital molecular deslocalizado de un orbital molecular como el que se encuentra en H_2 o en C_2H_4? ¿Cuáles deben ser las condiciones mínimas (por ejemplo, número de átomos y tipos de orbitales) para formar un orbital molecular deslocalizado?

10.60 En el capítulo 9 se vio que el concepto de resonancia es útil para el estudio de especies como la molécula de benceno y el ion carbonato. ¿Cómo analiza estas especies la teoría del orbital molecular?

Problemas

10.61 Tanto el etileno (C_2H_4) como el benceno (C_6H_6) contienen enlaces C=C. La reactividad del etileno es mayor que la del benceno. Por ejemplo, el etileno reacciona rápidamente con bromo molecular, mientras que el benceno normalmente es inerte frente al bromo molecular y a muchos otros compuestos. Explique esta diferencia en reactividad.

10.62 Explique por qué el símbolo de la izquierda representa mejor las moléculas de benceno que el de la derecha.



10.63 Determine cuál de las siguientes moléculas tiene un orbital más deslocalizado y justifique la elección.



(*Sugerencia*: ambas moléculas contienen dos anillos bencénicos. En el naftaleno, los dos anillos están fusionados. En el bifenilo los dos anillos están unidos a través de un enlace sencillo en torno al cual pueden girar ambos anillos.)

10.64 El fluoruro de nitrilo (FNO_2) es muy reactivo químicamente. Los átomos de flúor y de oxígeno están unidos al átomo de nitrógeno. *a*) Escriba la estructura de Lewis para el FNO_2. *b*) Indique la hibridación del átomo de nitrógeno. *c*) Describa el enlace en términos de la teoría del orbital molecular. ¿Dónde se espera que se formen orbitales moleculares deslocalizados?

10.65 Describa el enlace en el ion nitrato NO_3^- en términos de orbitales moleculares deslocalizados.

10.66 ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de O en el O_3? Describa el enlace en el O_3 en términos de orbitales moleculares deslocalizados.

Problemas adicionales

10.67 ¿Cuál de las siguientes especies no es probable que tenga forma tetraédrica? *a*) $SiBr_4$, *b*) NF_4^+, *c*) SF_4, *d*) $BeCl_4^{2-}$, *e*) BF_4^-, *f*) $AlCl_4^-$.

10.68 Dibuje la estructura de Lewis del bromuro de mercurio(II). ¿Es una molécula lineal o angular? ¿Cómo se puede establecer su geometría?

10.69 Dibuje un esquema de los momentos de enlace y el momento dipolar resultante para las siguientes moléculas: H_2O, PCl_3, XeF_4, PCl_5, SF_6.

10.70 A pesar de que tanto el carbono como el silicio pertenecen al grupo 4A, casi no se conocen enlaces Si=Si. Explique la inestabilidad, en general, de los dobles enlaces silicio-silicio. (*Sugerencia*: compare los radios atómicos del C y del Si en la figura 8.5. ¿Cuál es el efecto que tiene el mayor tamaño sobre la formación de los enlaces pi?)

10.71 Prediga la geometría del dicloruro de azufre (SCl_2) así como la hibridación del átomo de azufre.

10.72 El pentafluoruro de antimonio, SbF_5, reacciona con XeF_4 y con XeF_6 para formar los compuestos iónicos $XeF_3^+SbF_6^-$ y $XeF_5^+SbF_6^-$. Describa la geometría de los cationes y de los aniones en estos dos compuestos.

10.73 Dibuje la estructura de Lewis y proporcione la información que se solicita para cada una de las siguientes moléculas: *a*) BF_3. ¿Forma plana o no? *b*) ClO_3^-. ¿Forma plana o no? *c*) H_2O. Muestre la dirección resultante del momento dipolar. *d*) OF_2. ¿Es una molécula polar o no polar? *e*) NO_2. Proponga el ángulo del enlace ONO.

10.74 Prediga los ángulos de enlace de las siguientes moléculas: *a*) $BeCl_2$, *b*) BCl_3, *c*) CCl_4, *d*) CH_3Cl, *e*) Hg_2Cl_2 (distribución de los átomos: ClHgHgCl), *f*) $SnCl_2$, *g*) H_2O_2, *h*) SnH_4.

10.75 Compare brevemente la propuesta del modelo de RPECV y de la hibridación para el estudio de la geometría molecular.

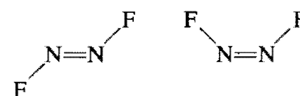
10.76 Describa el estado de hibridación del arsénico en el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

10.77 Dibuje las estructuras de Lewis y proporcione la información que se solicita para las siguientes especies: *a*) SO_3. ¿Es una molécula polar o no polar? *b*) PF_3. ¿Es una molécula polar o no polar? *c*) F_3SiH. Muestre la dirección de la resultante del momento dipolar. *d*) SiH_3^-. ¿Tiene forma plana o piramidal? *e*) Br_2CH_2. ¿Es una molécula polar o no polar?

10.78 ¿Cuáles de las siguientes moléculas son lineales? ICl_2^-, IF_2^+, OF_2, SnI_2, $CdBr_2$.

10.79 Dibuje la estructura de Lewis del ion $BeCl_4^{2-}$. Prediga su geometría y describa el estado de hibridación del átomo de Be.

10.80 La molécula de N_2F_2 puede existir en alguna de las dos siguientes formas:

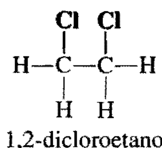


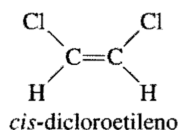
a) ¿Cuál es la hibridación del N en la molécula?
b) ¿Cuál estructura tiene momento dipolar?

10.81 El ciclopropano (C_3H_6) tiene forma de triángulo con un átomo de C unido a dos átomos de H y a otros dos átomos de C en cada vértice. El cubano (C_8H_8) tiene forma de cubo con un átomo de C unido a un átomo de H y a otros tres átomos de C en cada vértice. *a*) Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas. *b*) Compare los ángulos CCC de estas moléculas con el que se predice para un átomo de C con

hibridación sp^3. *c*) ¿Se esperaría que fuera fácil obtener estas moléculas?

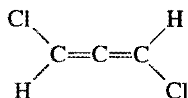
10.82 El compuesto 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) es no polar, mientras que el *cis*-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tiene un momento dipolar:





La razón de esta diferencia es que los grupos unidos por enlaces sencillos pueden girar con respecto a cada uno, pero no hay rotación entre los grupos unidos por dobles enlaces. Con base en consideraciones de enlace, explique por qué hay rotación en el 1,2-dicloroetano pero no en el *cis*-1,2-dicloroetileno.

10.83 ¿La siguiente molécula tiene momento dipolar?

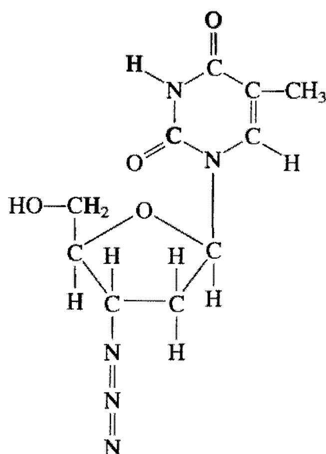


(*Sugerencia*: véase la respuesta del problema 10.39.)

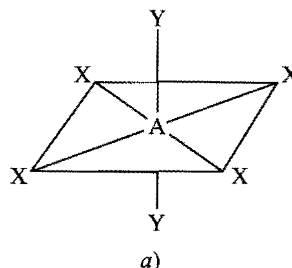
10.84 Los llamados gases de invernadero, que contribuyen al calentamiento global, tienen un momento dipolar o bien pueden tener forma angular o tener una forma distorsionada que tenga un momento dipolar. ¿Cuáles de los siguientes son gases de invernadero? N_2, O_2, O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$.

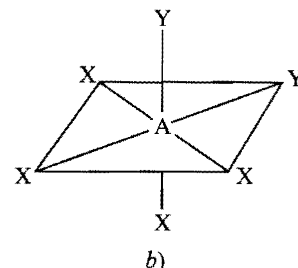
10.85 Explique por qué el ángulo de enlace del SO_2 es muy cercano a 120°, a pesar de que hay un par libre sobre el S.

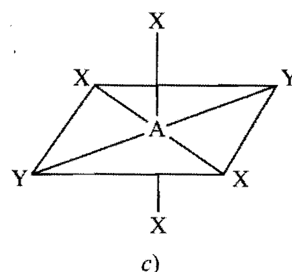
10.86 La 3′-azido-3′-desoxitimidina, comúnmente conocida como AZT, es uno de los fármacos empleados para el tratamiento del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y de N en esta molécula?

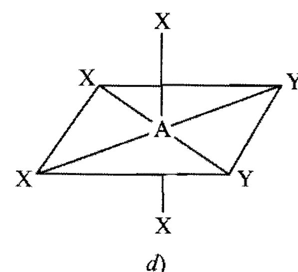


10.87 Las siguientes moléculas (AX_4Y_2) tienen geometría octaédrica. Agrupe las moléculas que son equivalentes entre sí.


a)


b)

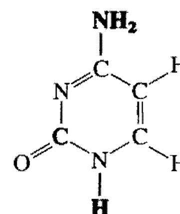

c)


d)

10.88 Los compuestos tetracloruro de carbono (CCl_4) y tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) son semejantes en geometría y en hibridación. Sin embargo, el CCl_4 no reacciona con agua mientras que el $SiCl_4$ sí. Explique la diferencia en su reactividad química. (*Sugerencia*: se cree que el primer paso de la reacción es la adición de una molécula de agua al átomo de Si en el $SiCl_4$.)

10.89 Escriba la configuración electrónica del B_2 en estado fundamental. ¿Es una molécula diamagnética o paramagnética?

10.90 ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y N en esta molécula?



10.91 Utilice la teoría del orbital molecular para explicar la diferencia entre las energías de enlace de F_2 y F_2^- (véase el problema 9.108).

10.92 Después de leer la sección de La química en acción de la página 382, responda las siguientes preguntas: *a*) Si se desea asar una carne (de res o de cordero), ¿sería preferible utilizar un horno de microondas o uno convencional? *b*) El radar es una forma de localizar un objeto midiendo la dirección y el tiempo que tarda en regresar el eco desde el objeto hasta la fuente de microondas. ¿Podría funcionar el

radar si las moléculas de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono fueran moléculas polares? *c*) Durante las pruebas iniciales del radar, en el canal inglés, durante la Segunda Guerra Mundial, los resultados no fueron concluyentes a pesar de que el equipo no funcionaba mal. ¿Por qué? (*Sugerencia*: en dicha región el clima por lo regular está brumoso.)

10.93 Todas las geometrías analizadas en este capítulo conducen fácilmente a la elucidación de los ángulos de enlace. El tetraedro constituye una excepción porque es difícil visualizar sus ángulos de enlace. Considere la molécula de CCl_4, que tiene una geometría tetraédrica y es no polar. Suponiendo que el momento de un enlace C—Cl en particular es igual a la resultante de los otros tres momentos de enlace C—Cl en direcciones opuestas, demuestre que todos los ángulos de enlace son iguales a 109.5°.

10.94 Consulte la tabla 9.4 y explique por qué la energía de disociación de enlace del Cl_2 es mayor que la del F_2. (*Sugerencia*: las longitudes de enlace de F_2 y de Cl_2 son 142 pm y 199 pm, respectivamente.)

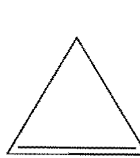
10.95 Utilice la teoría del orbital molecular para explicar el enlace en el ion azida (N_3^-). (La distribución de los átomos es NNN.)

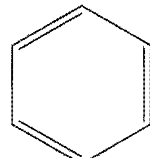
10.96 Es posible calcular el carácter iónico del enlace de una molécula diatómica con la fórmula

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\%$$

donde μ es el momento dipolar medido experimentalmente (en C m), *e* es la carga electrónica y *d* la longitud del enlace, en metros. (La cantidad *ed* el momento dipolar hipotético para el caso en el que se complete la transferencia de un electrón desde el átomo menos electronegativo hacia el átomo más electronegativo.) Si el momento dipolar y la longitud de enlace del HF son 1.92 D y 91.7 pm, respectivamente, calcule el porcentaje de carácter iónico de la molécula.

10.97 Se sabe que sólo existe una de las dos moléculas siguientes que contienen átomos de C y de H. ¿Cuál de ellas es? Explique la elección.

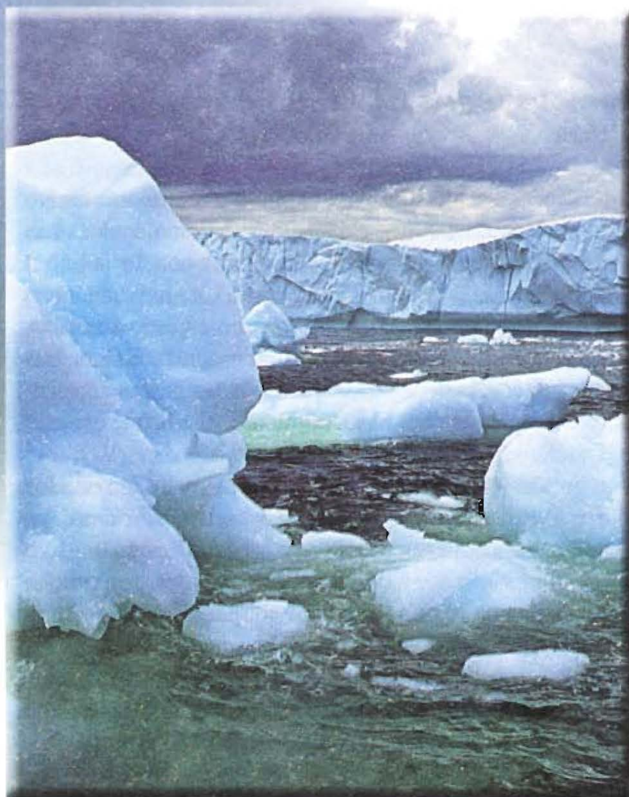




Los átomos de C están en los vértices y los de H no se muestran.

Respuestas a los ejercicios

10.1 *a*) Tetraédrica, *b*) lineal, *c*) trigonal plana. **10.2** No. **10.3** *a*) sp^3, *b*) sp^2. **10.4** sp^3d^2. **10.5** El átomo de C tiene hibridación *sp*. Forma un enlace sigma con el átomo de H y otro enlace sigma con el átomo de N. Los dos orbitales *p* del C que no participaron en la hibridación se utilizan para formar dos enlaces pi con el átomo de N. El par libre del átomo de N se localiza en el orbital *sp*. **10.6** F_2^-.



El iceberg flota debido a que el hielo es menos denso que el agua.

CAPÍTULO 11

Las fuerzas intermoleculares y los líquidos y sólidos

Introducción

Aunque vivimos inmersos en la mezcla de gases que forman la atmósfera de la Tierra, estamos más familiarizados con el comportamiento de los líquidos y sólidos porque son más tangibles. A diario utilizamos agua y otros líquidos para beber, bañarnos, lavar y cocinar; también manipulamos materiales sólidos y los empleamos para sentarnos y vestirnos, entre otras cosas.

El movimiento molecular está más restringido en los líquidos que en los gases; y en los sólidos, los átomos y las moléculas están aún más empacados. De hecho, en un sólido guardan posiciones bien definidas aunque pueden moverse poco entre ellos. En este capítulo se estudiará la estructura de los líquidos y sólidos y algunas de las propiedades fundamentales de estos dos estados de la materia.

11.1 La teoría cinética molecular de líquidos y sólidos

En el capítulo 5 se utilizó la teoría cinética molecular para explicar el comportamiento de los gases en función del movimiento constante y aleatorio de sus moléculas. Las distancias entre las moléculas gaseosas son tan grandes (comparadas con su tamaño) que, a las temperaturas y presiones ordinarias (es decir, 25°C y 1 atm), no hay una interacción apreciable entre ellas. Debido a que en los gases hay mucho espacio vacío, es decir, espacio no ocupado por moléculas, los gases se comprimen con facilidad. Las fuerzas débiles que operan entre las moléculas de los gases también les permite expandirse y llenar el volumen del recipiente que los contiene. Asimismo, el enorme espacio vacío entre los gases explica su baja densidad en condiciones normales.

Los líquidos y los sólidos son otra historia. La diferencia principal entre los estados condensados (líquidos y sólidos) y el estado gaseoso estriba en la distancia entre las moléculas. En los líquidos, las moléculas están tan juntas que hay muy poco espacio vacío; por ello son más difíciles de comprimir y, en condiciones normales, son mucho más densos que los gases. Las moléculas de los líquidos se mantienen juntas por uno o más tipos de fuerzas de atracción, las cuales se estudiarán en la siguiente sección. En este caso, las moléculas no escapan de las fuerzas de atracción y por ello los líquidos tienen también un volumen definido. Sin embargo, como las moléculas se mueven con libertad, un líquido puede fluir, derramarse y adoptar la forma del recipiente que lo contiene.

En un sólido, las moléculas ocupan una posición rígida y prácticamente no tienen libertad para moverse. Muchos sólidos tienen como característica un ordenamiento de largo alcance, es decir, sus moléculas están distribuidas en una configuración regular tridimensional. En un sólido hay aún menos espacio vacío que en un líquido. Por ello, los sólidos son casi incompresibles y su forma y volumen están bien definidos. Con algunas excepciones (como la del agua, que es la más importante), la densidad de la forma sólida es mayor que la de la forma líquida para una sustancia dada. En una sustancia dada suelen coexistir los dos estados. El ejemplo más común es el de un cubo de hielo (sólido) flotando en un vaso de agua (líquido). Los químicos se refieren a las fases como los distintos estados de una sustancia presentes en un sistema. Una ***fase*** es *una parte homogénea de un sistema, y aunque está en contacto con otras partes del mismo, está separada de esas partes por un límite bien definido.* Así, el vaso de agua con hielo contiene tanto la fase sólida como la fase líquida del agua. En este capítulo se aplicará el término "fase" a los cambios de estado de una sustancia así como a los sistemas que contengan más de una fase de una sustancia. En la tabla 11.1 se registran algunas propiedades características de las tres fases de la materia.

Tabla 11.1 Propiedades características de los gases, líquidos y sólidos

Estado de la materia	Volumen/forma	Densidad	Compresibilidad	Movimiento de moléculas
Gas	Adopta el volumen y la forma del recipiente que lo contiene	Baja	Muy compresible	Movimiento muy libre
Líquido	Tiene un volumen definido pero adopta la forma del recipiente que lo contiene	Alta	Sólo ligeramente compresible	Se deslizan entre sí libremente
Sólido	Tiene un volumen y forma definidos	Alta	Virtualmente incompresible	Vibraciones alrededor de posiciones fijas

11.2 Fuerzas intermoleculares

Las ***fuerzas intermoleculares*** *son fuerzas de atracción entre las moléculas*. Estas fuerzas son las responsables del comportamiento no ideal de los gases, descrito en el capítulo 5. Ejercen aún más influencia en las fases condensadas de la materia, es decir, en los líquidos y los sólidos. A medida que baja la temperatura de un gas disminuye la energía cinética promedio de sus moléculas. Así, a una temperatura suficientemente baja, las moléculas ya no tienen la energía necesaria para liberarse de la atracción de las moléculas vecinas. En este momento, las moléculas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. Esta transición de la fase gaseosa a la fase líquida se conoce como *condensación.*

A diferencia de las fuerzas intermoleculares, *las **fuerzas intramoleculares** mantienen juntos a los átomos de una molécula.* (En el enlace químico, que se estudió en los capítulos 9 y 10, participan fuerzas intramoleculares.) Estas fuerzas estabilizan a las moléculas individuales, en tanto que las fuerzas intermoleculares son las principales responsables de las propiedades macroscópicas de la materia (por ejemplo, punto de fusión y punto de ebullición).

Las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las intramoleculares; por ello, se necesita menos energía para evaporar un líquido que para romper los enlaces de sus moléculas. Por ejemplo, para evaporar 1 mol de agua en su punto de ebullición son suficientes alrededor de 41 kJ de energía; en cambio, para romper los dos enlaces O—H en 1 mol de moléculas de agua es necesario aplicar unos 930 kJ de energía. En general, los puntos de ebullición de las sustancias reflejan la magnitud de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas. En el punto de ebullición se debe suministrar suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas a fin de que entren a la fase de vapor. Si se precisa más energía para separar las moléculas de la sustancia A que de la sustancia B es porque las moléculas de A están unidas por fuerzas intermoleculares más fuertes, por tanto, el punto de ebullición de A será mayor que el de B. El mismo principio se aplica también al punto de fusión de las sustancias. Por lo general, los puntos de fusión de las sustancias aumentan con la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

Para comprender las propiedades de la materia condensada es necesario entender los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares. Las fuerzas *dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y las fuerzas de dispersión integran lo que los químicos denominan **fuerzas de van der Waals***, nombradas así en reconocimiento al físico holandés Johannes van der Waals (véase la sección 5.8). Los iones y dipolos se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas conocidas como *fuerzas ion-dipolo*, que *no* son fuerzas de van der Waals. El *enlace de hidrógeno* es un tipo de interacción dipolo-dipolo particularmente fuerte. Dado que sólo unos pocos elementos participan en la formación del enlace de hidrógeno, éste se trata como una categoría aparte. Según la fase de una sustancia, la naturaleza de los enlaces químicos y los tipos de elementos que la componen, en la atracción total entre las moléculas pueden actuar distintos tipos de interacciones, como se verá en seguida.

Fuerzas dipolo-dipolo

Las ***fuerzas dipolo-dipolo*** son *las fuerzas de atracción entre moléculas polares*, es decir, entre moléculas que poseen momentos dipolares (véase la sección 10.2). Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor es la fuerza. La figura 11.1 muestra la orientación de moléculas polares en un sólido. En los líquidos, las moléculas polares no están unidas de manera tan rígida como en un sólido, pero tienden a alinearse de tal manera que, en promedio, las interacciones de atracción son máximas.

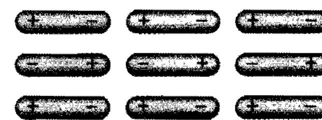


FIGURA 11.1 *Las moléculas que tienen un momento dipolar permanente tienden a alinearse con las polaridades opuestas en la fase sólida para hacer máxima la atracción.*

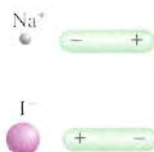


FIGURA 11.2 *Dos tipos de interacción dipolo-dipolo.*

Fuerzas ion-dipolo

La ley de Coulomb también explica las ***fuerzas ion-dipolo***, las cuales *atraen entre sí un ion (ya sea un catión o un anión) y una molécula polar* (figura 11.2). La intensidad de esta interacción depende de la carga y tamaño del ion así como de la magnitud del momento dipolar y del tamaño de la molécula. Las cargas en los cationes están más concentradas porque estos iones suelen ser más pequeños que los aniones. En consecuencia, con una carga de igual magnitud, un catión experimenta una interacción más fuerte con los dipolos que un anión.

La hidratación (analizada en la sección 4.1) es un ejemplo de interacción ion-dipolo. En una disolución acuosa de NaCl, los iones Na^+ y Cl^- se rodean de moléculas de agua, las cuales tienen un gran momento dipolar (1.87 D). Cuando se disuelve un compuesto iónico como el NaCl, las moléculas de agua actúan como un aislante eléctrico que separa a los iones. En cambio, el tetracloruro de carbono (CCl_4), una molécula no polar, carece de la capacidad de participar en una interacción ion-dipolo. En consecuencia, el tetracloruro de carbono es un mal disolvente de compuestos iónicos, al igual que la mayoría de los líquidos no polares.

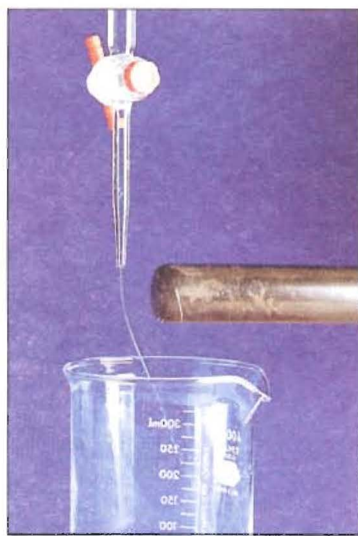


FIGURA 11.3 *Deflexión de un chorro de agua por una varilla de ebonita cargada.*

En la figura 11.3 se demuestra la atracción ion-dipolo. El agua de la bureta se deja correr y se recoge en un vaso. Si se acerca una varilla cargada negativamente (por ejemplo, una varilla de ebonita frotada en el pelo) al chorro de agua, ésta se desvía *hacia* la varilla. Lo mismo sucede cuando la varilla se remplaza por un objeto cargado positivamente (por ejemplo, una varilla de vidrio frotada en seda). Con la varilla de ebonita, las moléculas de agua se orientan de tal forma que los extremos positivos de los dipolos quedan más cerca de la varilla, es decir, son atraídos por la carga negativa. Con la varilla de vidrio, los extremos negativos de los dipolos de agua se orientan hacia la carga positiva de la varilla. La misma desviación se observa con otros líquidos polares, pero no cuando se usan líquidos no polares, como el hexano (C_6H_{14}).

Fuerzas de dispersión

¿Qué fuerzas de atracción se establecen entre las sustancias no polares? Para contestar esta pregunta, analice el esquema de la figura 11.4. Si un ion o una molécula polar se acerca a un átomo (o una molécula no polar), la distribución electrónica del átomo (o molécula) se distorsiona por la fuerza que ejerce el ion o la molécula polar, dando lugar a una clase de dipolo. Se dice que el dipolo del átomo (o molécula no polar) es un ***dipolo inducido*** porque la *separación de sus cargas positiva y negativa se debe a la proximidad de un ion o una molécula polar*. La atracción entre un ion y el dipolo inducido se conoce como *interacción ion-dipolo inducido*, en tanto que la atracción entre una molécula polar y el dipolo inducido se conoce como *interacción dipolo-dipolo inducido*.

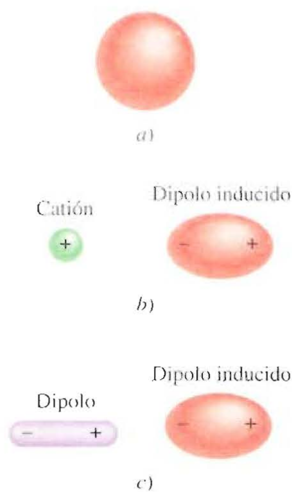


FIGURA 11.4 *a) Distribución de carga esférica en un átomo de helio. b) Distorsión causada por la aproximación de un catión y c) de un dipolo.*

La probabilidad de inducir un momento dipolar depende no sólo de la carga del ion o de la fuerza del dipolo, sino también del *grado de polarización* del átomo o molécula, es decir, de qué tan fácil se distorsione la distribución electrónica del átomo (o molécula). En general, un átomo o molécula tiende a ser más polarizable a medida que aumenta el número de electrones y se hace más difusa la nube electrónica. Por *nube difusa* se entiende una nube electrónica que se distribuye en un volumen considerable, de tal forma que los electrones no están fuertemente unidos al núcleo.

El carácter polarizable de los gases que contienen átomos o moléculas no polares (por ejemplo, He y N_2) les permite condensarse. En un átomo de helio, los electrones se mueven a cierta distancia del núcleo. En un instante cualquiera los átomos pueden tener un momento dipolar generado por las posiciones específicas de los electrones. Este momento dipolar se denomina *dipolo instantáneo* porque dura sólo una pequeña fracción de segundo. En otro instante, los electrones cambian de posición y el átomo

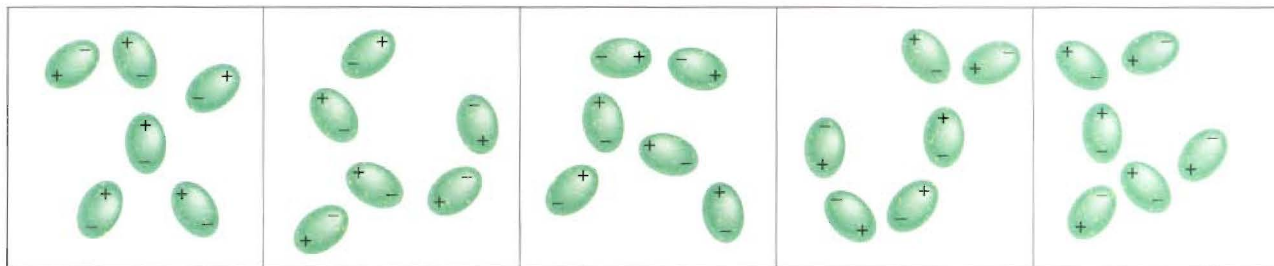


FIGURA 11.5 *Interacción de dipolos inducidos. Este tipo de patrones sólo existe durante un momento; en el siguiente instante se distribuyen de otra manera. Este tipo de interacción es responsable de la condensación de los gases no polares.*

tiene un nuevo dipolo instantáneo, y así sucesivamente. Sin embargo, en un tiempo promedio (el tiempo que toma medir un momento dipolar), el átomo no tiene momento dipolar porque los dipolos instantáneos se cancelan entre sí. En un conjunto de átomos de He, es posible que el dipolo instantáneo de un solo átomo induzca un dipolo en cada uno de sus átomos vecinos (figura 11.5). En el siguiente instante, un dipolo instantáneo distinto puede crear dipolos temporales en los átomos de He que lo rodean. El punto importante es que este tipo de interacción produce ***fuerzas de dispersión***, es decir, *fuerzas de atracción que se generan por los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas*. A temperaturas muy bajas (y a velocidades atómicas reducidas), las fuerzas de dispersión son lo bastante fuertes para mantener unidos a los átomos de He y hacer que el gas se condense. Esto también explica la atracción entre moléculas no polares.

En 1930, Fritz London[1] ofreció una interpretación de los dipolos temporales desde el punto de vista de la mecánica cuántica. London demostró que la magnitud de esta fuerza de atracción es directamente proporcional al grado de polarización del átomo o molécula. Como se esperaría, las fuerzas de dispersión pueden ser muy débiles. Esto es válido para el helio, que tiene un punto de ebullición de sólo 4.2 K o −269°C. (Observe que el helio tiene sólo dos electrones fuertemente unidos en el orbital 1*s*. En consecuencia, el átomo de helio es poco polarizable.)

En sentido estricto, las fuerzas entre dos átomos no enlazados deberían denominarse "fuerzas interatómicas". Sin embargo, para simplificar se emplea el término "fuerzas intermoleculares" para los átomos y las moléculas.

Las fuerzas de dispersión aumentan con la masa molar. Como las moléculas con mayor masa molar tienden a tener más electrones, las fuerzas de dispersión aumentan con el número de electrones. Además, una mayor masa molar a menudo refleja un átomo más grande, y es más fácil alterar su distribución electrónica porque el núcleo atrae con menos fuerza a los electrones externos. En la tabla 11.2 se comparan los puntos de fusión de sustancias afines formadas por moléculas no polares. Como es de esperar, el punto de fusión aumenta con el número de electrones en la molécula. Dado que todas estas moléculas son *no* polares, las únicas fuerzas intermoleculares de atracción presentes son las fuerzas de dispersión.

En muchos casos, las fuerzas de dispersión son comparables o aun mayores que las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas polares. Para tomar como ejemplo un caso extremo, se comparan los puntos de ebullición del CH_3F(−78.4°C) y del CCl_4 (76.5°C). Aunque el momento dipolar del CH_3F es de 1.8 D, hierve a una temperatura mucho más baja que el CCl_4, una molécula no polar. El CCl_4 hierve a mayor temperatura sólo porque contiene más electrones. Por consiguiente, las fuerzas de dispersión entre las moléculas del CCl_4 son más fuertes que la suma de las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas de CH_3F. (Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre especies de todo tipo, ya sean neutras, con carga neta, polares o no polares.)

El ejemplo siguiente muestra que si se conocen los tipos de especies presentes, es fácil determinar qué tipo de fuerzas intermoleculares existen entre ellas.

Tabla 11.2 Puntos de fusión de compuestos no polares semejantes

Compuesto	Punto de fusión (°C)
CH_4	−182.5
CF_4	−150.0
CCl_4	−23.0
CBr_4	90.0
CI_4	171.0

[1] Fritz London (1900-1954). Físico teórico alemán que trabajó principalmente en la superconductividad del helio líquido.

Ejemplo 11.1 ¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares existen entre los siguientes pares? *a*) HBr y H_2S, *b*) Cl_2 y CBr_4, *c*) I_2 y NO_3^- y *d*) NH_3 y C_6H_6.

Razonamiento y solución Para identificar las fuerzas intermoleculares, conviene clasificar a las especies participantes como 1) moléculas no polares, 2) moléculas polares y 3) iones. Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre todas las especies.

a) Tanto el HBr como el H_2S son moléculas polares, de modo que entre ellas se establecen fuerzas dipolo-dipolo, además de las fuerzas de dispersión.
b) Tanto el Cl_2 como el CBr_4 son moléculas no polares, de modo que entre ellas sólo existen fuerzas de dispersión.
c) El I_2 es no polar, de modo que las fuerzas de atracción entre esta molécula y el ion NO_3^- son del tipo ion-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
d) El NH_3 es polar, y el C_6H_6 es no polar. Entre estas especies se establecen fuerzas del tipo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

Problema similar: 11.10.

Ejercicio Señale el(los) tipo(s) de fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a*) LiF, *b*) CH_4 y *c*) SO_2.

El enlace de hidrógeno

El ***enlace de hidrógeno*** es *un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N—H, O—H o F—H, y un átomo electronegativo de O, N o F.* Esta interacción se escribe como

$$\text{A—H}\cdots\text{B} \quad \text{o} \quad \text{A—H}\cdots\text{A}$$

A y B representan O, N o F; A—H es una molécula o parte de una molécula, y B es parte de otra molécula; la línea punteada representa al enlace de hidrógeno. Los tres átomos casi siempre están situados en línea recta, pero el ángulo AHB (o AHA) puede desviarse de la linearidad hasta 30°. Observe que los átomos de O, N y F poseen al menos un par de electrones libres capaces de interactuar con el átomo de hidrógeno en el enlace de hidrógeno.

La energía promedio de un enlace de hidrógeno es demasiado grande para una interacción dipolo-dipolo (más de 40 kJ/mol). Por esta razón, los enlaces de hidrógeno tienen un fuerte efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos. La figura 11.6 muestra varios ejemplos de enlaces de hidrógeno.

La primera evidencia del enlace de hidrógeno se obtuvo al estudiar los puntos de ebullición de los compuestos. Los puntos de ebullición de una serie de compuestos semejantes que contienen elementos del mismo grupo periódico suelen aumentar con la masa molar. Pero, como se observa en la figura 11.7, los compuestos de hidrógeno de los elementos de los grupos 5A, 6A y 7A no siguen esta tendencia. El compuesto más ligero (NH_3, H_2O, HF) de cada una de estas series tiene el punto de ebullición *más alto*, de forma contraria a lo que se esperaría considerando la masa molar. La explicación se debe a los múltiples enlaces de hidrógeno que forman las moléculas de estos compuestos. En el HF sólido, por ejemplo, las moléculas no existen como unidades individuales; más bien forman largas cadenas en zigzag:

Los tres elementos más electronegativos que participan en enlaces de hidrógeno.

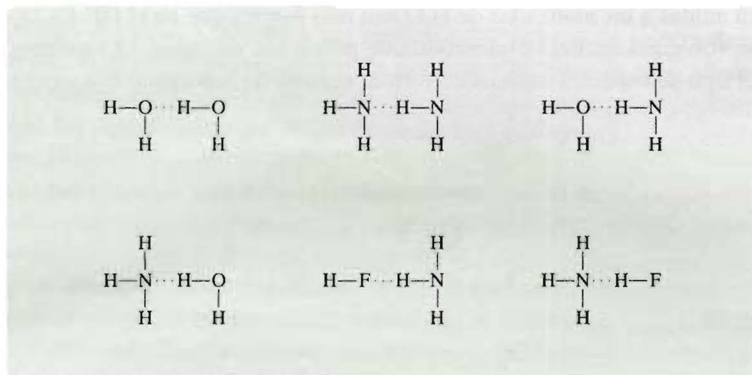
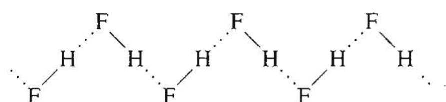


FIGURA 11.6 *Enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua, amoniaco y fluoruro de hidrógeno. Las líneas sólidas representan enlaces covalentes, y las líneas punteadas los enlaces de hidrógeno.*



En la fase líquida se rompen las cadenas en zigzag, pero las moléculas permanecen unidas por enlaces de hidrógeno. Es difícil separar las moléculas que están unidas por estos enlaces. En consecuencia, el HF líquido tiene un punto de ebullición excepcionalmente alto.

La fuerza de un enlace de hidrógeno está determinada por la interacción coulómbica entre el par libre de electrones del átomo electronegativo y el núcleo de hidrógeno. Por ejemplo, el flúor es más electronegativo que el oxígeno, por lo que se esperaría que los enlaces de hidrógeno en el HF líquido fueran más fuertes que en el H_2O. Sin embargo, el HF tiene un punto de ebullición menor que el del agua porque cada molécula de H_2O toma parte en *cuatro* enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por tanto, las fuerzas que

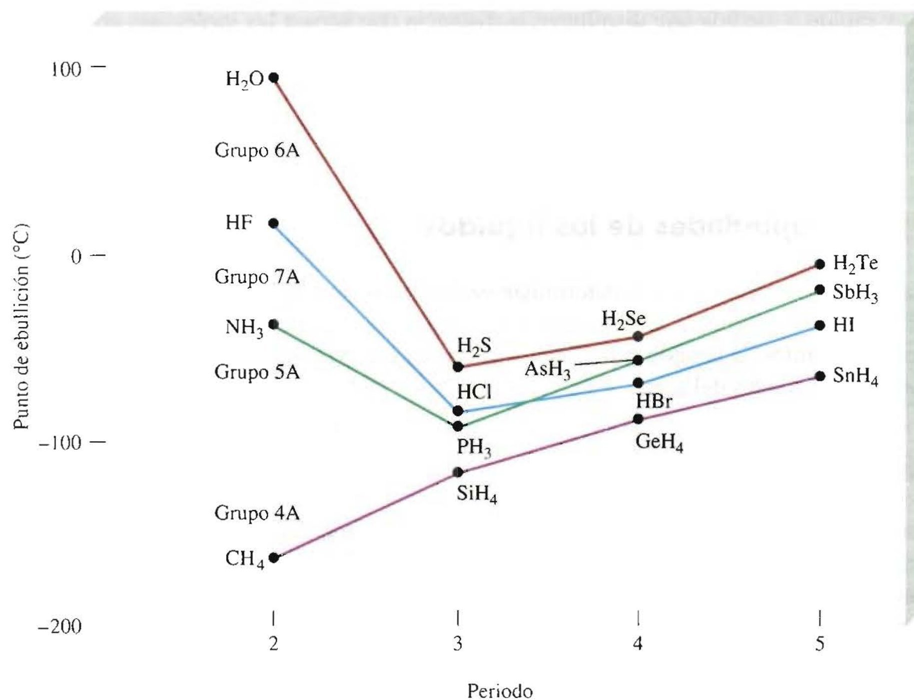
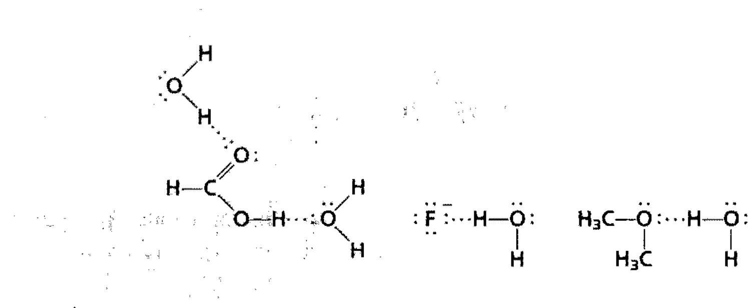


FIGURA 11.7 *Puntos de ebullición de los compuestos de hidrógeno de los elementos de los grupos 4A, 5A, 6A y 7A. Aunque se esperaría que el punto de ebullición aumente con el descenso en un grupo, se observa que tres compuestos (NH_3, H_2O y HF) se comportan distinto. La anomalía se explica en función de los enlaces de hidrógeno intermoleculares.*

mantienen unidas a las moléculas de H_2O son más fuertes que en el HF. En la siguiente sección se volverá a analizar esta importante propiedad del agua. El siguiente ejemplo muestra el tipo de especies capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua.

Ejemplo 11.2 ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua? CH_3OCH_3, CH_4, F^-, HCOOH, N_a^+.

Razonamiento y solución Para formar enlaces de hidrógeno, un átomo de H debe estar ligado a un átomo de uno de los elementos electronegativos (N, O y F). Estos átomos no se encuentran en el CH_4 o en el Na^+, por tanto, sólo las especies CH_3OCH_3, F^- y HCOOH pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.



Problema similar: 11.12.

Ejercicio ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar enlaces de hidrógeno entre sí? *a)* H_2S, *b)* C_6H_6, *c)* CH_3OH

Las fuerzas intermoleculares analizadas hasta aquí son fuerzas de atracción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que entre las moléculas también hay fuerzas de repulsión. En consecuencia, cuando dos moléculas entran en contacto, la repulsión entre sus electrones y núcleos entran en juego. La magnitud de las fuerzas de repulsión aumenta muy rápido a medida que disminuye la distancia que separa las moléculas en una fase condensada. A esto se debe que los líquidos y sólidos sean muy difíciles de comprimir. En esas fases las moléculas ya están muy juntas y se resisten a que se les comprima aún más.

11.3 Propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares determinan varias de las características estructurales y propiedades de los líquidos. En esta sección se verán dos fenómenos comunes relacionados con los líquidos: la tensión superficial y la viscosidad. Más tarde se analizarán la estructura y propiedades del agua.

Tensión superficial

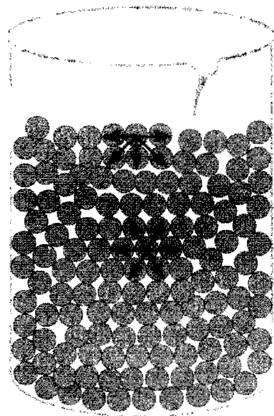


FIGURA 11.8 *Acción de fuerzas intermoleculares en una molécula de la capa superficial de un líquido y en otra de la región interna del líquido.*

Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son jaladas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. Sin embargo, las moléculas de la superficie son jaladas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie (figura 11.8). En consecuencia, estas atracciones intermoleculares tienden a jalar esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las molécu-

las polares del agua y, digamos, las moléculas no polares de la cera de un auto recién encerado, la atracción es mínima o nula, por lo que las gotas de agua adoptan la forma de una pequeña cuenta esférica porque de esta manera se minimiza el área superficial de un líquido. La superficie cerosa de una manzana húmeda también produce el mismo efecto (figura 11.9).

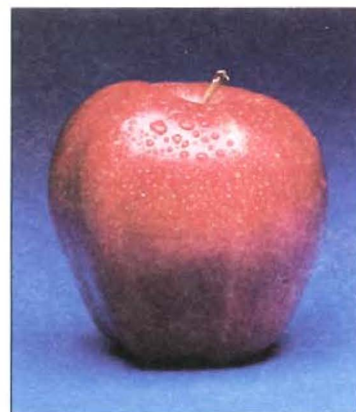


FIGURA 11.9 *Aspecto de las gotas de agua sobre la superficie cerosa de una manzana.*

La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido. La ***tensión superficial*** es *la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área* (por ejemplo, por 1 cm^2). Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes también poseen tensiones superficiales altas. Como consecuencia de los enlaces de hidrógeno, el agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la de la mayoría de los líquidos.

La *acción capilar* es otro ejemplo de tensión superficial. La figura 11.10*a*) muestra el agua que sube espontáneamente en un tubo capilar cuando una delgada película de agua se adhiere a las paredes del tubo de vidrio. La tensión superficial del agua hace que esta película se contraiga y jale el agua hacia la parte superior del tubo. La capilaridad es el resultado de dos tipos de fuerzas. Una de ellas es la ***cohesión***, o *atracción intermolecular entre moléculas semejantes* (en este caso, las moléculas de agua); la otra fuerza, conocida como ***adhesión***, es *una atracción entre moléculas distintas*, como las del agua y las del tubo de vidrio. Si la adhesión es más fuerte que la cohesión, como sucede en la figura 11.10*a*), el contenido del tubo será impulsado hacia arriba. Este proceso continúa hasta que la fuerza adhesiva se contrarresta por el peso del agua en el tubo. Sin embargo, esta acción no es universal entre los líquidos, como se muestra en la figura 11.10*b*) para el mercurio. En éste, la cohesión es mayor que la adhesión entre el mercurio y el vidrio, de manera que cuando un tubo capilar se sumerge en este líquido, lo que sucede es una depresión o disminución del nivel del mercurio, es decir, la altura del líquido en el tubo capilar está por debajo de la superficie del mercurio.

Viscosidad

La expresión "lento como melaza en enero" proviene de otra propiedad física de los líquidos conocida como viscosidad. La ***viscosidad*** *es una medida de la resistencia de los líquidos a fluir*. Cuanto más viscoso es un líquido, más lento es su flujo. La viscosidad de un líquido suele disminuir con el aumento en la temperatura, por esta razón la melaza caliente fluye más rápido que cuando está fría.

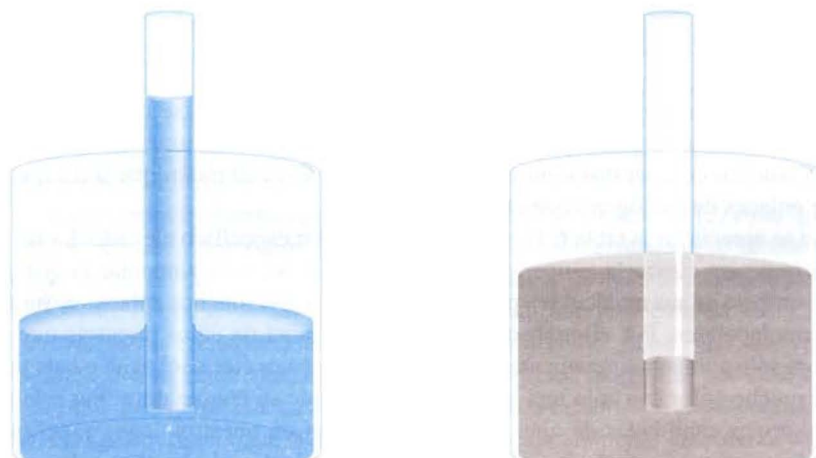
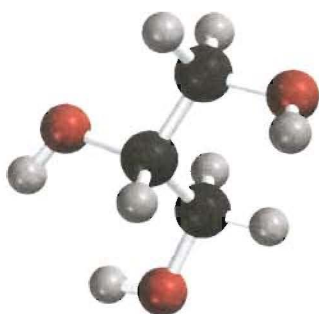


FIGURA 11.10 *a) Cuando la adhesión es más fuerte que la cohesión, el líquido (por ejemplo, agua) sube por el tubo capilar. b) Cuando la cohesión supera a la adhesión, como sucede con el mercurio, se forma una depresión del líquido en el capilar. Observe que el menisco en el tubo del agua es cóncavo, o redondeado hacia abajo, en tanto que en el tubo del mercurio es convexo, o redondeado hacia arriba.*

Tabla 11.3 Viscosidad de algunos líquidos comunes a 20°C

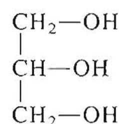
Líquido	Viscosidad ($N\ s/m^2$)*
Acetona (C_3H_6O)	3.16×10^{-4}
Benceno (C_6H_6)	6.25×10^{-4}
Sangre	4×10^{-3}
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	9.69×10^{-4}
Etanol (C_2H_5OH)	1.20×10^{-3}
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	2.33×10^{-4}
Glicerol ($C_3H_8O_3$)	1.49
Mercurio (Hg)	1.55×10^{-3}
Agua (H_2O)	1.01×10^{-3}

* *Las unidades SI de viscosidad son newton-segundo por metro cuadrado.*



El glicerol es un líquido claro, inodoro y con la consistencia del jarabe. Tiene múltiples usos, como en la fabricación de explosivos, tintas y lubricantes.

Los líquidos con fuerzas intermoleculares fuertes son más viscosos que los que tienen fuerzas intermoleculares débiles (tabla 11.3). El agua tiene mayor viscosidad que muchos otros líquidos por su capacidad para formar enlaces de hidrógeno. Cabe hacer notar que la viscosidad del glicerol es mucho mayor que la de otros líquidos que se muestran en la tabla 11.3. El glicerol tiene la siguiente estructura



Como el agua, el glicerol también es capaz de formar enlaces de hidrógeno. Cada molécula de glicerol tiene tres grupos —OH que pueden participar en enlaces de hidrógeno con otras moléculas de glicerol. Además, debido a su forma, las moléculas tienen más tendencia a entrelazarse que a deslizarse, como lo hacen las moléculas de líquidos menos viscosos. Estas interacciones contribuyen a su elevada viscosidad.

Estructura y propiedades del agua

Si el agua no tuviera la capacidad de formar enlaces de hidrógeno, sería un gas a la temperatura ambiente.

El agua es una sustancia tan común en la Tierra que casi siempre se menosprecia su naturaleza única. El agua participa en todos los procesos vitales. Es un magnífico disolvente para muchos compuestos iónicos, así como para otras sustancias que son capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua.

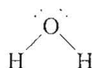
Como se aprecia en la tabla 6.1, el agua tiene un calor específico elevado. La razón de ello es que para elevar la temperatura del agua (es decir, para aumentar la energía cinética promedio de sus moléculas), primero se deben romper muchos enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por ello, absorbe una gran cantidad de calor mientras que su temperatura sólo aumenta ligeramente. Lo opuesto también es cierto: el agua puede proporcionar mucho calor con sólo una ligera disminución de su temperatura. Por esta razón, las enormes cantidades de agua que se encuentran en nuestros lagos y océanos moderan de manera eficaz el clima de las zonas circundantes al absorber calor en el verano y proporcionar calor en invierno, únicamente con pequeños cambios en la temperatura del agua.



FIGURA 11.11 *En el vaso del lado izquierdo los cubos de hielo flotan en el agua. En el vaso del lado derecho el benceno sólido se va al fondo en el benceno líquido.*

La propiedad más sobresaliente del agua es que su forma sólida es menos densa que su forma líquida: el hielo flota en la superficie del agua líquida. Casi todas las demás sustancias tienen mayor densidad en el estado sólido que en el estado líquido (figura 11.11).

Para comprender por qué el agua es distinta, debemos examinar la estructura electrónica de la molécula de H_2O. Como se vio en el capítulo 9, en el átomo de oxígeno hay dos pares de electrones no enlazantes, o dos pares libres:



Aunque muchos compuestos pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, lo que hace diferente al H_2O de otras moléculas polares, como NH_3 y HF, es que cada átomo de oxígeno forma *dos* enlaces de hidrógeno, el mismo número de pares libres de electrones del átomo de oxígeno. Así, las moléculas de agua se enlazan en una extensa red tridimensional donde cada átomo de oxígeno forma casi un tetraedro con cuatro átomos de hidrógeno, dos unidos por enlaces covalentes y dos por enlaces de hidrógeno. Esta igualdad en el número de átomos de hidrógeno y de pares libres no es típica del NH_3 ni del HF o, para ser más preciso, de ninguna otra molécula que sea capaz de formar enlaces de hidrógeno. Por consiguiente, esas moléculas forman anillos o cadenas, pero no estructuras tridimensionales.

La estructura tridimensional tan ordenada del hielo (figura 11.12) evita que las moléculas se acerquen demasiado entre ellas. Sin embargo, veamos lo que sucede cuando el hielo se funde. En el punto de fusión, varias moléculas de agua tienen suficiente energía cinética para liberarse de los enlaces de hidrógeno intermoleculares. Estas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional, las cuales se rompen en pequeños conglomerados. Como resultado, hay más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en el hielo. Puesto que la densidad = masa/volumen, la densidad del agua es mayor que la del hielo. Con más calentamiento, más moléculas de agua se liberan de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, de modo que la densidad del agua tiende a aumentar con el incremento en la temperatura justo por arriba del punto de fusión. Por supuesto que, al mismo tiempo, el agua se expande al ser calentada y, por

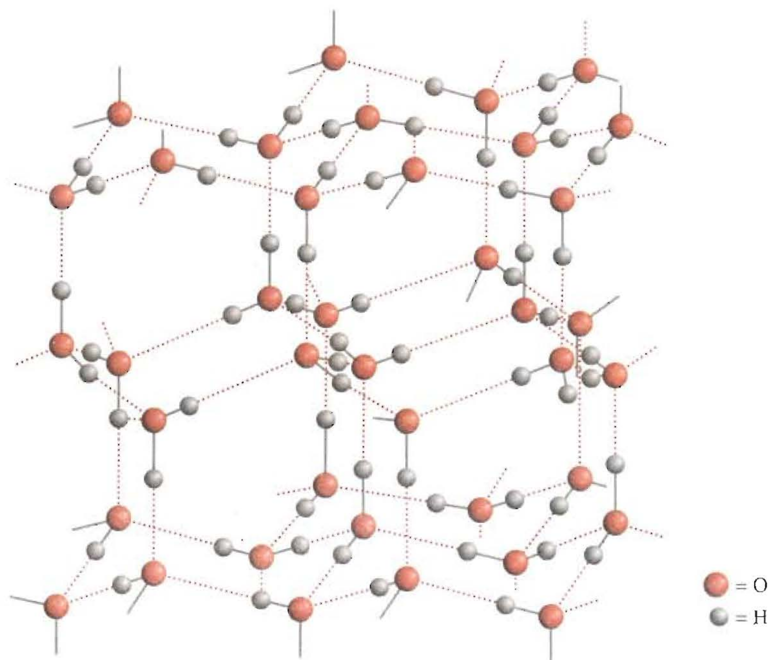


FIGURA 11.12 *Estructura tridimensional del hielo. Cada átomo de O está enlazado a cuatro átomos de H. Los enlaces covalentes se muestran con líneas continuas cortas y los enlaces de hidrógeno débiles con líneas largas punteadas entre O y H. El espacio vacío en la estructura explica la baja densidad del hielo.*

consiguiente, su densidad disminuye. Estos dos procesos, el atrapamiento de moléculas de agua libres en cavidades y la expansión térmica, actúan en sentido opuesto. De 0°C a 4°C, predomina el atrapamiento y el agua se vuelve progresivamente más densa. Sin embargo, por arriba de 4°C predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye con el aumento en la temperatura (figura 11.13).

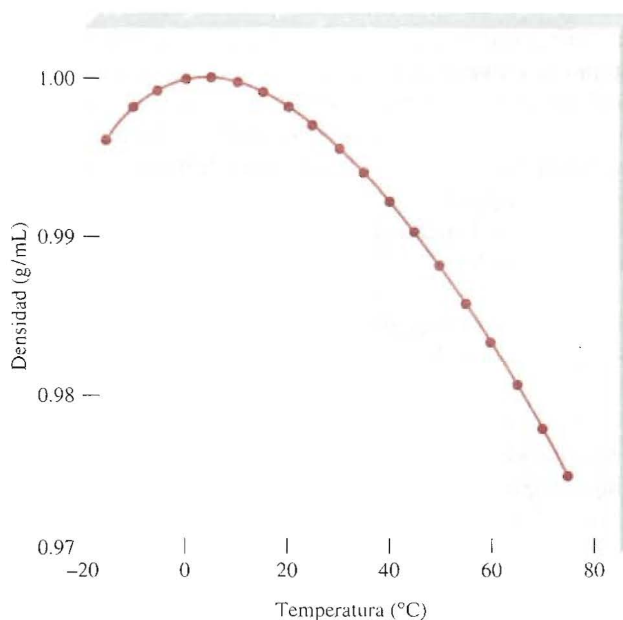
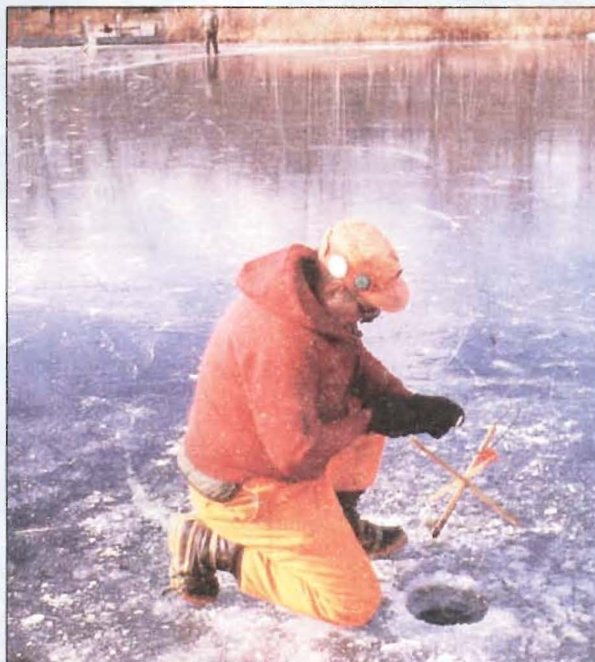


FIGURA 11.13 *Gráfico de densidad en función de la temperatura para el agua líquida. La máxima densidad del agua se alcanza a 4°C. La densidad del hielo a 0°C es cercana a 0.92 g/cm³.*

La química en acción

¿Por qué los lagos se congelan desde la superficie hacia el fondo?

El hecho de que el hielo sea menos denso que el agua tiene un profundo significado ecológico. Analicemos, por ejemplo, los cambios de temperatura en el agua de un lago en un clima frío. A medida que disminuye la temperatura del agua cercana a la superficie, aumenta su densidad. El agua más fría se va hacia el fondo, mientras que el agua más tibia, y menos densa, sube a la superficie. Este movimiento normal de convección continúa hasta que la temperatura del agua alcanza unos 4°C. Cuando la temperatura baja aún más, la densidad del agua comienza a disminuir (véase la figura 11.13) y ésta ya no se va al fondo. Con mayor enfriamiento, el agua de la superficie comienza a congelarse. La capa de hielo que se forma no se hunde porque es menos densa que el agua líquida; incluso actúa como aislante térmico para el agua que queda abajo. Si el hielo fuera más pesado, se iría hasta el fondo del lago y, pasado un tiempo, el agua comenzaría a congelarse en forma ascendente. Los organismos vivos que habitan en el agua difícilmente podrían sobrevivir en el hielo. Por suerte, el agua de los lagos no se congela desde el fondo hacia la superficie. Esta propiedad tan peculiar del agua es la que permite practicar la pesca en los lagos helados.



Pesca en el hielo. La capa de hielo que cubre la superficie de un lago funciona como aislante del agua que queda abajo. La temperatura del agua se mantiene suficientemente alta para preservar la vida acuática.

11.4 Estructura cristalina

Los sólidos se dividen en dos categorías: cristalinos y amorfos. El hielo es un ***sólido cristalino*** que *posee un ordenamiento estricto y regular, es decir, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas*. Gracias a la distribución de estas partículas en el sólido cristalino, las fuerzas netas de atracción intermolecular son máximas. Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de van der Waals, de enlaces de hidrógeno o una combinación de todas ellas. Un *sólido amorfo*, como el vidrio, carece de un ordenamiento bien definido y de un orden molecular repetido. Estos sólidos se estudiarán en la sección 11.7. En este apartado se estudiará la estructura de los sólidos cristalinos.

Una ***celda unitaria*** es la *unidad estructural repetida de un sólido cristalino*. La figura 11.14 muestra una celda unitaria y su extensión en tres dimensiones. Cada esfera representa un átomo, ion o molécula y se denomina *punto reticular*. En muchos cristales este punto en realidad no contiene tal partícula; en su lugar, puede haber varios átomos, iones o moléculas distribuidos en forma idéntica alrededor de cada punto reticular. Sin embargo, para simplificar se supone que cada punto reticular está ocupado por un solo átomo. Éste es el caso para la mayoría de los metales. Cada sólido cristalino se representa con uno de los siete tipos de celdas unitarias que se muestran en la figura 11.15. La geometría de la celda unitaria cúbica es particularmente simple porque todos

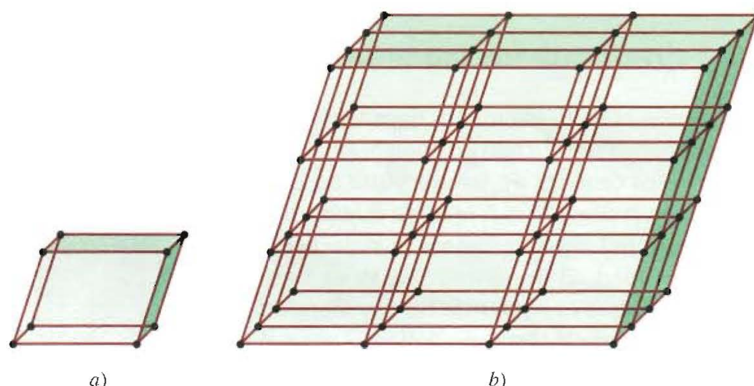


FIGURA 11.14 *a) Una celda unitaria y b) su extensión en tres dimensiones. Las esferas negras representan átomos o moléculas.*

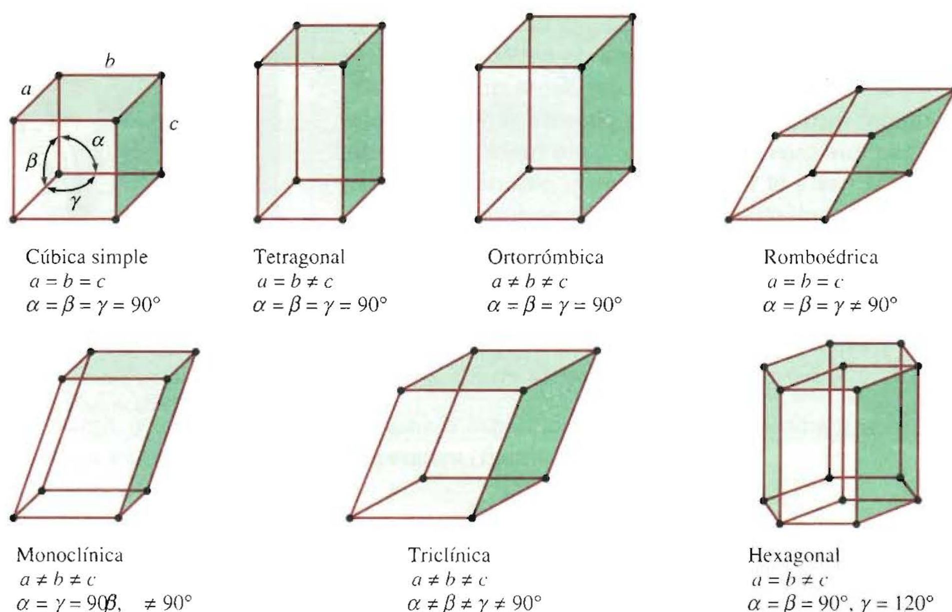


FIGURA 11.15 *Los siete tipos de celdas unitarias. El ángulo α está definido por las aristas b y c; el ángulo β, por las aristas a y c, y el ángulo γ, por las aristas a y b.*

los lados y ángulos son iguales. Cualesquiera de las celdas unitarias que se repiten en el espacio tridimensional forman una estructura reticular característica de un sólido cristalino.

Empaquetamiento de esferas



Empaquetamiento de esferas

Los requerimientos geométricos generales para que se forme un cristal se entienden si se analizan las distintas formas en que se pueden empacar varias esferas idénticas (por ejemplo, las pelotas de ping-pong) para formar una estructura tridimensional ordenada. La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria final.

En el caso más simple, una capa de esferas se puede distribuir como lo muestra la figura 11.16*a*). La estructura tridimensional se genera al colocar una capa encima y otra debajo de esta capa, de tal manera que las esferas de una capa cubren totalmente las esferas de la capa inferior. Este procedimiento se repite para generar muchas capas como las de un cristal. Examine la esfera marcada con una "*x*", y verá que está en contacto con otras cuatro esferas en su misma capa, una esfera en la capa superior y una esfera en la

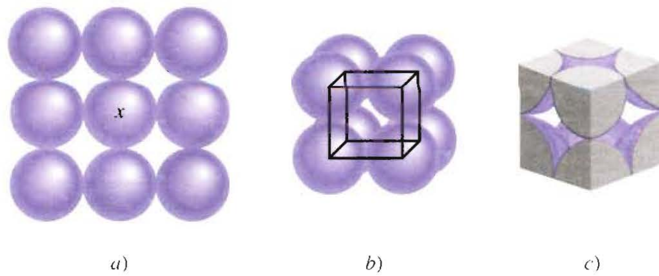


FIGURA 11.16 *Distribución de esferas idénticas en una celda cúbica simple. a) Vista superior de una capa de esferas. b) Definición de una celda cúbica simple. c) Cada esfera es compartida por ocho celdas unitarias y, dado que en un cubo hay ocho esquinas, dentro de una celda unitaria cúbica simple hay el equivalente a una esfera completa.*

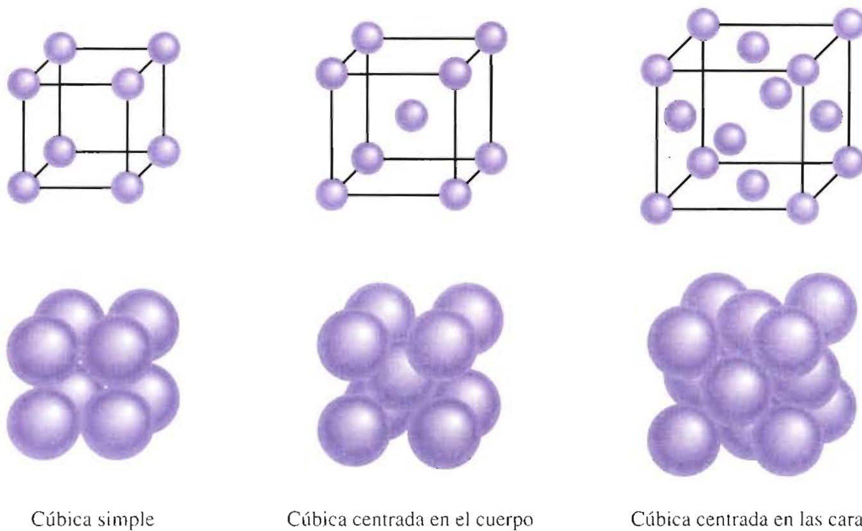


FIGURA 11.17 *Tres tipos de celdas cúbicas. En realidad, las esferas representan átomos, moléculas o iones que están en contacto entre sí en estas celdas cúbicas.*

capa inferior. Cada esfera acomodada así, se dice que tiene un *número de coordinación* de 6 porque tiene seis vecinos próximos. El ***número de coordinación*** se define como *el número de átomos (o iones) que rodean a un átomo (o ion) en una red cristalina.* Su magnitud es una medida de qué tan compactas están empacadas las esferas: cuanto mayor es el número de coordinación, más juntas están las esferas. La unidad básica que se repite en la distribución de las esferas recién descrita se denomina *celda cúbica simple (scc)* (figura 11.16*b*).

También existen otras celdas cúbicas: la *celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc)* y la *celda cúbica centrada en las caras (fcc)* (figura 11.17). Una distribución cúbica centrada en el cuerpo se distingue de un cubo simple en que la segunda capa de esferas se acomoda en los huecos de la primera capa, mientras que la tercera lo hace en los huecos de la segunda capa (figura 11.18). Cada esfera de esta estructura tiene un número de

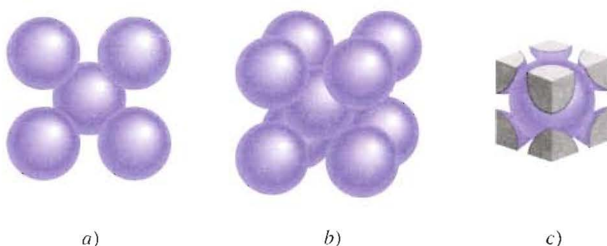


FIGURA 11.18 *Distribución de esferas idénticas en un cubo centrado en el cuerpo. a) Vista superior. b) Definición de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. c) Dentro de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo hay el equivalente a dos esferas completas.*

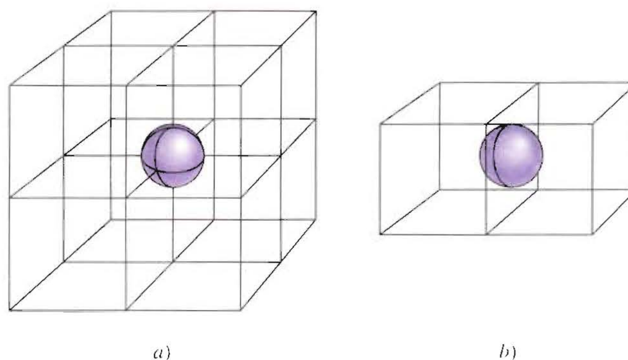


FIGURA 11.19 *a) Un átomo del vértice de una celda cúbica es compartido por ocho celdas unitarias. b) Un átomo centrado en la cara de una celda cúbica es compartido por dos celdas unitarias.*

coordinación de 8 (cada una está en contacto con cuatro esferas de la capa superior y cuatro de la capa inferior). En la celda cúbica centrada en las caras hay esferas en el centro de cada una de las seis caras del cubo, además de las ocho esferas de los vértices.

Dado que cada celda unitaria de un sólido cristalino colinda con otras celdas unitarias, la mayoría de los átomos de la celda se comparten con las celdas vecinas. Por ejemplo, en todos los tipos de celdas cúbicas cada átomo del vértice pertenece a ocho celdas unitarias (véase la figura 11.19*a*); un átomo centrado en las caras es compartido por dos celdas unitarias (véase la figura 11.19*b*). Puesto que cada esfera del vértice es compartida por ocho celdas unitarias y hay ocho vértices en un cubo, dentro de una celda cúbica simple habrá el equivalente a una sola esfera completa (véase la figura 11.16*c*). Una celda cúbica centrada en el cuerpo contiene el equivalente a dos esferas completas, una en el centro y ocho esferas compartidas en las esquinas, como se representa en la figura 11.18*c*). Una celda cúbica centrada en las caras contiene cuatro esferas completas: tres de los seis átomos centrados en las caras y una de las ocho esferas compartidas en los vértices.

Empaquetamiento compacto

En las celdas cúbicas simple y centrada en el cuerpo hay más espacio vacío que en la celda cúbica centrada en las caras. *El arreglo más eficiente de las esferas*, denominado ***empaquetamiento compacto***, se inicia con la estructura que se observa en la figura 11.20*a*), que se llamará capa A. Examinando la única esfera encerrada, se ve claramente que la rodean seis vecinas próximas en la capa. En la segunda capa (que se llamará B), las esferas se empacan en los huecos que quedan entre las esferas de la primera capa, de manera que todas las esferas están lo más juntas posible (figura 11.20*b*).

Hay dos formas en que la tercera capa de esferas puede cubrir a la segunda capa para hacer más compacto el empaquetamiento. Las esferas se pueden acomodar en los huecos de tal modo que cada esfera de la tercera capa quede directamente sobre una esfera de la primera capa (véase la figura 11.20*c*). Dado que no hay diferencia entre la distribución de la primera y tercera capas, a la tercera capa también se le llama capa A. De manera alternativa, es posible que las esferas de la tercera capa se acomoden en los huecos que están directamente sobre la primera capa de esferas (figura 11.20*d*). En este caso, a esta tercera capa se le denomina capa C. La figura 11.21 muestra las "vistas separadas" y las estructuras que resultan de estos dos arreglos. El arreglo ABA se conoce como *estructura hexagonal compacta (hcp)*, y el arreglo ABC es el de una *estructura cúbica compacta (ccp)*, que corresponde al cubo centrado en las caras ya descrito. Observe que en la estructura *hcp* las esferas de cada una de las otras capas ocupan la misma posición vertical (ABABAB...), en tanto que en la estructura *ccp* las esferas de cada cuarta capa ocupan la misma posición vertical (ABCABCA...). Cada esfera de ambas estructuras tiene un número de coordinación de 12 (cada esfera está en contacto con seis esferas de su propia capa, tres de la capa de arriba y tres de la capa de abajo). Las estructuras *hcp* y

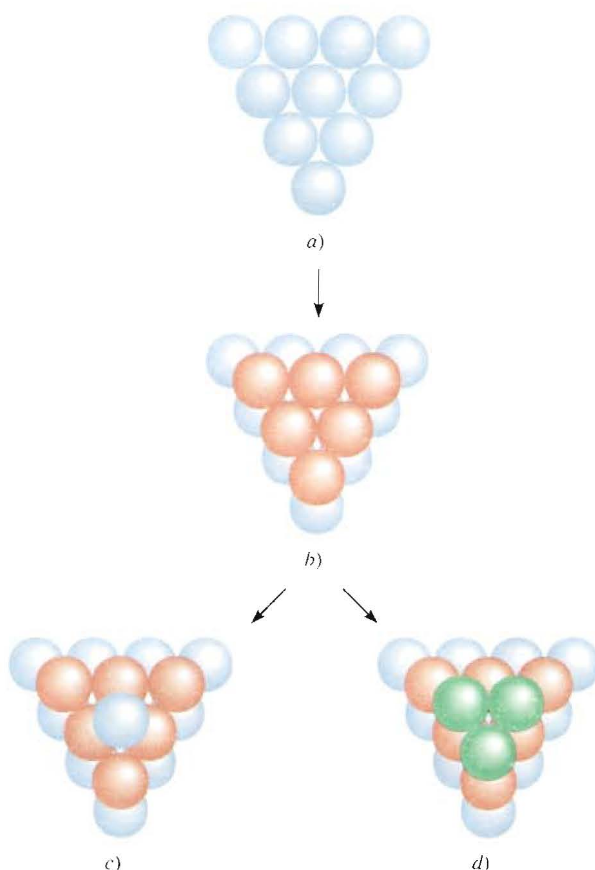


FIGURA 11.20 *a) En una capa de empaquetamiento compacto cada esfera está en contacto con otras seis. b) Las esferas de la segunda capa se acomodan en los huecos que quedan entre las esferas de la primera capa. c) En la estructura hexagonal compacta cada esfera de la tercera capa está justo encima de una esfera de la primera capa. d) En la estructura cúbica compacta cada esfera de la tercera capa se acomoda en un hueco que está justo encima de un hueco de la primera capa.*

ccp representan la forma más eficiente de empacar esferas idénticas en una celda unitaria, por lo que no es posible aumentar el número de coordinación más allá de 12.

Muchos metales y gases nobles, que son monoatómicos, forman cristales con estructuras *hcp* o *ccp*. Por ejemplo, los átomos de magnesio, titanio y zinc cristalizan como una estructura *hcp*, en tanto que el aluminio, níquel y plata cristalizan en la distribución *ccp*. Todos los gases nobles sólidos tienen la estructura *ccp*, con excepción del helio que cristaliza en la estructura *hcp*. Es natural preguntarse por qué un conjunto de sustancias relacionadas, como los metales de transición o los gases nobles, forman estructuras cristalinas distintas. La respuesta se encuentra en la estabilidad relativa de una estructura cristalina particular, la cual está determinada por las fuerzas intermoleculares. Así, el magnesio metálico tiene la estructura *hcp* porque esta distribución de átomos de Mg le da mayor estabilidad al sólido.

La figura 11.22 sintetiza la relación entre el radio atómico r y la longitud de la arista a de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Esta relación sirve para determinar el radio atómico de una esfera si se conoce la densidad del cristal, como se verá en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 11.3 El oro (Au) cristaliza en una estructura cúbica compacta (un cubo centrado en las caras) y tiene una densidad de 19.3 g/cm^3. Calcule el radio atómico del oro.

Razonamiento y solución Para resolver este problema se siguen varios pasos. Primero, se determina el volumen de una celda unitaria de la que se conoce su densidad. Una vez conocido el volumen, se calcula la longitud de la arista de la celda unitaria. Por último, con la longitud de la arista de la celda, se encuentra el radio de un átomo de Au.

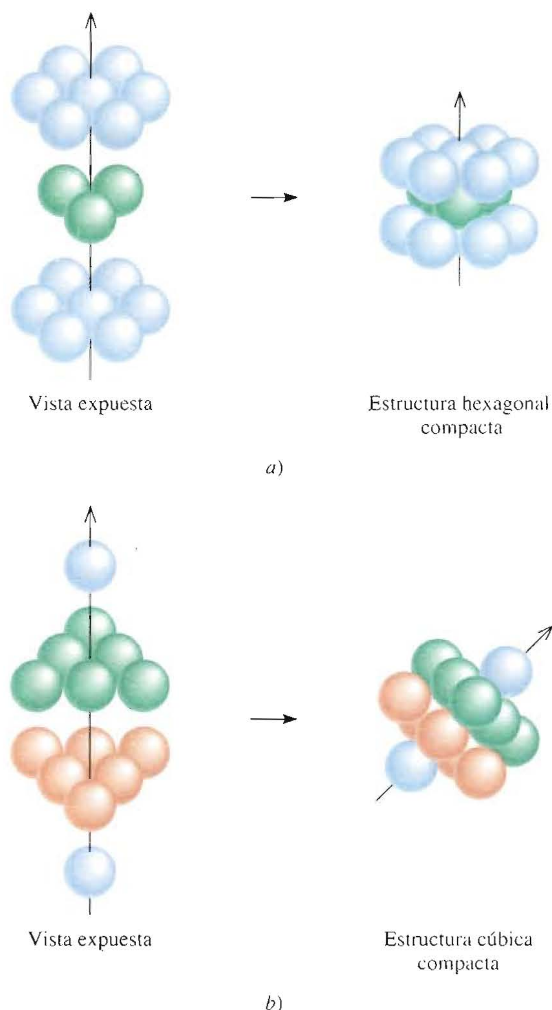


FIGURA 11.21 *Vistas separadas de a) una estructura hexagonal compacta y b) una estructura cúbica compacta. La flecha inclinada es para mostrar con más claridad la celda unitaria cúbica centrada en las caras.*

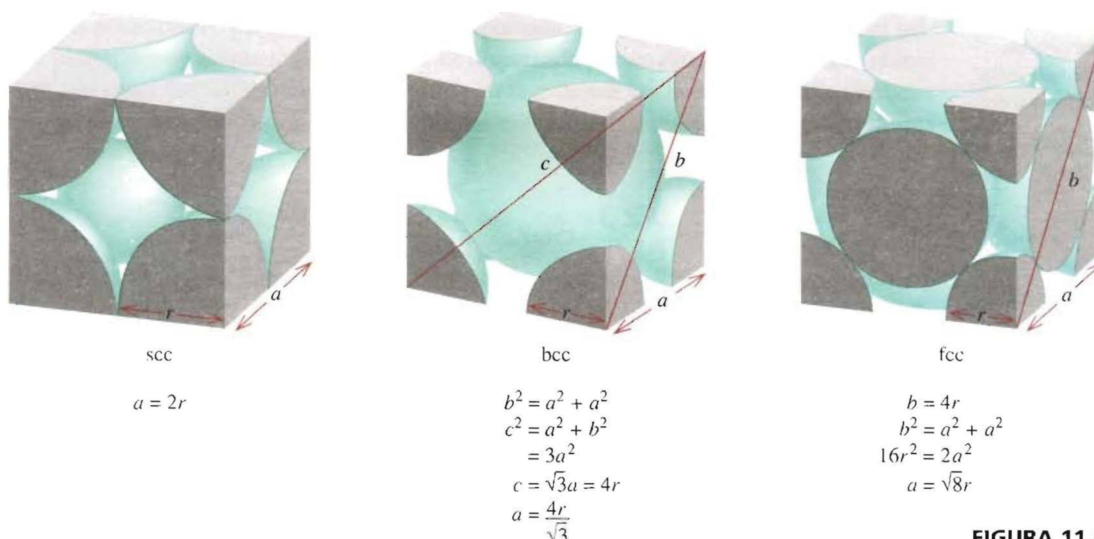
Paso 1: Cada celda unitaria tiene ocho vértices y seis caras. De acuerdo con la figura 11.20, en cada una de estas celdas existen en total $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ átomos. La masa de una celda unitaria es

$$m = \frac{4 \text{ átomos}}{1 \text{ celda unitaria}} \times \frac{197.0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}$$
$$= 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/celda unitaria}$$

Recuerde que la densidad es una propiedad intensiva, de modo que para una misma sustancia, la densidad de 1 cm³ y de una celda unitaria será la misma.

A partir de la definición de densidad, se calcula el volumen de la celda unitaria como sigue

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g/celda unitaria}}{19.3 \text{ g/cm}^3} = 6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$
$$= 6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \times \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}}\right)^3 \left(\frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-12} \text{ m}}\right)^3$$
$$= 6.79 \times 10^7 \text{ pm}^3$$



$a = 2r$

$b^2 = a^2 + a^2$
$c^2 = a^2 + b^2$
$= 3a^2$
$c = \sqrt{3}a = 4r$
$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

$b = 4r$
$b^2 = a^2 + a^2$
$16r^2 = 2a^2$
$a = \sqrt{8}r$

FIGURA 11.22 *Relación entre la longitud de la arista (a) y el radio (r) de los átomos de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras.*

Paso 2: Para calcular la longitud de la arista (*a*) de la celda se saca la raíz cúbica del volumen de la celda unitaria

$$a = \sqrt[3]{V}$$
$$= \sqrt[3]{6.79 \times 10^7 \text{ pm}^3}$$
$$= 408 \text{ pm}$$

Paso 3: A partir de la figura 11.22 se ve que el radio (*r*) de una esfera de Au está relacionado con la longitud de la arista por medio de la expresión

$$a = \sqrt{8}\, r$$

Por tanto,

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{408 \text{ pm}}{\sqrt{8}} = 144 \text{ pm}$$

Problema similar: 11.39.

Ejercicio Cuando la plata cristaliza, forma celdas cúbicas centradas en las caras. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 408.7 pm. Calcule la densidad de la plata.

11.5 Difracción de rayos X por los cristales

Prácticamente todo lo que se conoce sobre la estructura cristalina se ha aprendido a partir de estudios de difracción de rayos X. La ***difracción de rayos X*** se refiere a *la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino.* Con los patrones de dispersión (o difracción) es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red cristalina.

En la sección 10.6 se analizó el fenómeno de interferencia asociado con las ondas (véase la figura 10.21). Dado que los rayos X son una forma de radiación electromagné-

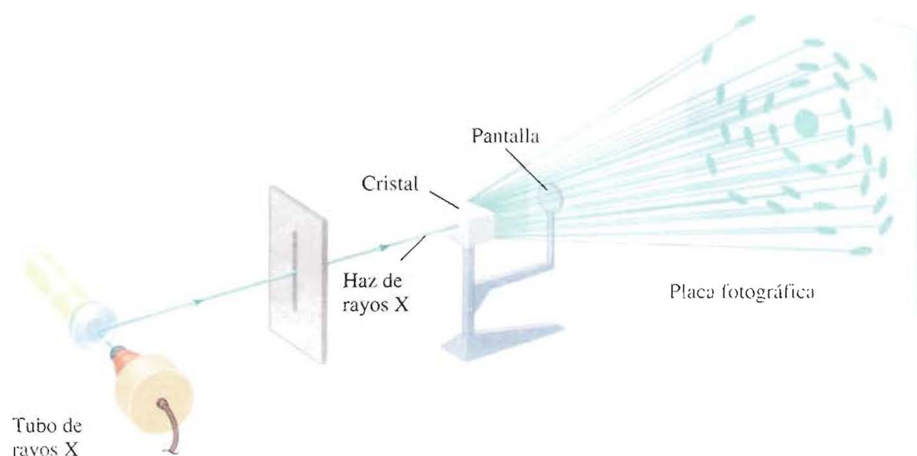


FIGURA 11.23 *Dispositivo para obtener un patrón de difracción de rayos X de un cristal. La pantalla evita que los rayos X no difractados dañen la placa fotográfica.*

tica, y por tanto de ondas, cabe esperar que manifiesten un comportamiento ondulatorio en condiciones adecuadas. En 1912, el físico alemán Max von Laue[2] sugirió correctamente que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de *difractar* los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

La figura 11.23 ilustra el arreglo típico de los componentes de un equipo de difracción de rayos X. El haz de rayos X se enfoca a un cristal montado. Los átomos del cristal absorben parte de la radiación recibida y luego la emiten; este proceso se denomina *dispersión de rayos X*.

Para entender cómo se genera un patrón de difracción, analicemos la dispersión de rayos X por los átomos de dos planos paralelos (figura 11.24). Al principio, los dos rayos incidentes están *en fase*, uno respecto del otro (sus máximos y mínimos coinciden en las

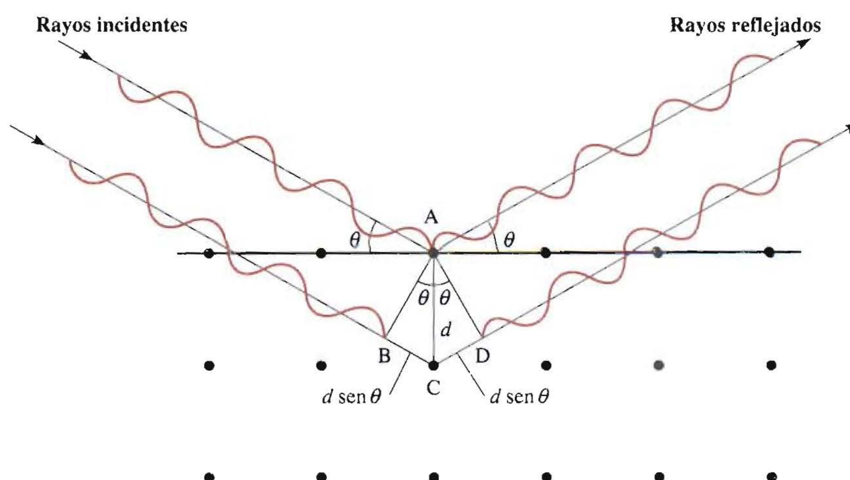


FIGURA 11.24 *Reflexión de rayos X por dos planos de átomos. La onda inferior viaja una distancia 2d sen θ mayor que la onda superior. Para que las dos ondas entren otra vez en fase después de la reflexión, se debe cumplir que $2d \text{ sen } \theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y n = 1, 2, 3... Las manchas intensas bien definidas que se muestran en la figura 11.23, aparecen sólo cuando el cristal tiene el tamaño suficiente para contener muchos planos paralelos.*

[2] Max Theodor Félix von Laue (1879-1960). Físico alemán. En 1914 recibió el Premio Nobel de Física por su descubrimiento de la difracción de rayos X.

mismas posiciones). La onda superior es dispersada, o reflejada, por un átomo del primer plano, mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estas dos ondas dispersadas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos X, es decir

$$BC + CD = 2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{11.1}$$

donde θ es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal, y d es la distancia entre planos adyacentes. La ecuación (11.1) se conoce como ecuación de Bragg en honor de William H. Bragg[3] y Sir William L. Bragg.[4] Las ondas reforzadas producen una mancha oscura en una película fotográfica para cada valor de θ que satisfaga la ecuación de Bragg.

Las ondas reforzadas son ondas que interactúan de manera constructiva (véase la figura 10.22).

El ejemplo siguiente se basa en el uso de la ecuación (11.1).

Ejemplo 11.4 Un haz de rayos X de longitud de onda de 0.154 nm incide en un cristal de aluminio; los rayos se reflejan con un ángulo de 19.3°. Suponiendo que $n = 1$, calcule la distancia (en pm) que hay entre los planos de los átomos de aluminio (en pm), que es la responsable de este ángulo de reflexión. El factor de conversión se obtiene de la igualdad: 1 nm = 1 000 pm.

Razonamiento y solución Este problema es una aplicación de la ecuación (11.1). Transformando la longitud de onda en picómetros y sustituyendo el ángulo de reflexión (19.3°), la ecuación se reduce a:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

$$= \frac{0.154 \text{ nm} \times \dfrac{1\,000 \text{ pm}}{1 \text{ nm}}}{2 \operatorname{sen} 19.3°}$$

$$= 233 \text{ pm}$$

Problemas similares: 11.47, 11.48.

Ejercicio Un cristal difracta los rayos X de longitud igual a 0.154 nm con un ángulo de 14.17°. Suponiendo que $n = 1$, calcule la distancia (en pm) entre las capas del cristal.

La técnica de difracción de rayos X es el método más exacto para determinar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Dado que los rayos X son dispersados por los electrones, los químicos pueden construir un mapa de contorno de densidad electrónica a partir de los patrones de difracción empleando un procedimiento matemático complejo. Fundamentalmente, un *mapa de contorno de densidad electrónica* indica las densidades electrónicas relativas en distintas posiciones de una molécula. Las densidades son máximas cerca del centro del átomo. De esta forma, es posible determinar las posiciones de los núcleos y, por consiguiente, los parámetros geométricos de la molécula.

[3] William Henry Bragg (1862-1942). Físico inglés que trabajó principalmente en la cristalografía de rayos X. Compartió con su hijo Sir William Bragg el premio Nobel de Física en 1915.

[4] Sir William Lawrence Bragg (1890-1972). Físico inglés que formuló la ecuación fundamental para la difracción de rayos X. Compartió con su padre el premio Nobel de Física en 1915.

11.6 Tipos de cristales

Las estructuras y propiedades de los cristales, como punto de fusión, densidad y dureza, están determinadas por el tipo de fuerzas que mantienen unidas a las partículas. Cualquier cristal es susceptible de clasificarse como uno de cuatro tipos: iónico, covalente, molecular o metálico.

Cristales iónicos



Estos cristales gigantes de dihidrógeno fosfato de potasio crecieron en el laboratorio. El más grande ¡pesa 701 libras!

Los cristales iónicos tienen dos características importantes: 1) están formados de especies cargadas y 2) los aniones y cationes suelen ser de distinto tamaño. El conocimiento del radio de los iones ayuda a comprender la estructura y estabilidad de estos compuestos. No es posible medir el radio de un ion individual, pero en ocasiones es posible obtener una estimado razonable de esta propiedad. Por ejemplo, si se sabe que el radio del ion I^- en el KI es de unos 216 pm, se puede calcular el radio del ion K^+ en el KI, y a partir de éste el radio del Cl^- en el KCl, y así sucesivamente. Los radios iónicos que se muestran en la figura 8.9 son valores promedio de muchos compuestos distintos. Considere el cristal de NaCl, el cual tiene una red cúbica centrada en las caras (véase la figura 2.13). La figura 11.25 muestra que la longitud de la arista de la celda unitaria del NaCl es el doble de la suma de los radios iónicos de Na^+ y Cl^-. Con los valores dados en la figura 8.9 se encuentra que la longitud de la arista es de 2(95 + 181) = 552 pm. Sin embargo, la longitud de la arista dada en la figura 11.25 y determinada por difracción de rayos X es de 564 pm. La discrepancia entre estos dos valores indica que el radio de un ion en realidad varía ligeramente de un compuesto a otro.

La figura 11.26 representa las estructuras cristalinas de tres compuestos iónicos: CsCl, ZnS y CaF_2. Dado que el Cs^+ es considerablemente mayor que el Na^+, el CsCl tiene la estructura de una red cúbica simple. El ZnS tiene la estructura de la *blenda de zinc*, que se basa en una red cúbica centrada en las caras. Si los iones S^{2-} ocupan los puntos reticulares, los iones de Zn^{2+} se localizan a una cuarta parte de la distancia de cada diagonal del cuerpo. Otros compuestos iónicos que también tienen la estructura de la blenda de zinc incluyen CuCl, BeS, CdS y HgS. El CaF_2 tiene la estructura de la *fluorita*. Los iones de Ca^{2+} ocupan los puntos reticulares y cada ion F^- se rodea de cuatro iones Ca^{2+} formando un tetraedro. Los compuestos de SrF_2, BaF_2, $BaCl_2$ y PbF_2 también tienen la estructura de la fluorita.

Los siguientes ejemplos permiten ver cómo se calcula el número de iones y la densidad de una celda unitaria.

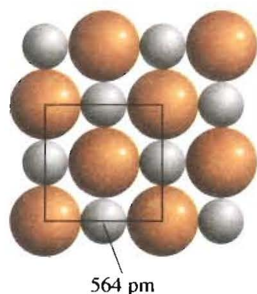


FIGURA 11.25 *Relación entre el radio de los iones Na^+ y Cl^- y las dimensiones de la celda unitaria. En este caso, la longitud de la arista de la celda es igual al doble de la suma de los dos radios iónicos.*

Ejemplo 11.5 ¿Cuántos iones Na^+ y Cl^- existen en cada celda unitaria de NaCl?

Razonamiento y solución El NaCl tiene la estructura de una red cúbica centrada en las caras. Como se muestra en la figura 2.13, un ion Na^+ completo ocupa el centro de la celda unitaria, y doce de estos iones están en las aristas. Dado que cada ion Na^+ de una arista es compartido por cuatro celdas unitarias, el número total de iones Na^+ es $1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$. Del mismo modo, existen seis iones Cl^- en los centros de las caras y ocho en los vértices. Cada ion centrado en las caras se comparte por dos celdas unitarias, y cada ion de un vértice lo comparten ocho celdas unitarias (véase la figura 11.19); por tanto, el número total de iones Cl^- es $(6 \times \frac{1}{2}) + (8 \times \frac{1}{8}) = 4$. Así, en cada celda unitaria de NaCl existen cuatro iones Na^+ y cuatro iones Cl^-. En la figura 11.27 se representa parte de los iones Na^+ y Cl^- dentro de una celda unitaria.

Problema similar: 11.41.

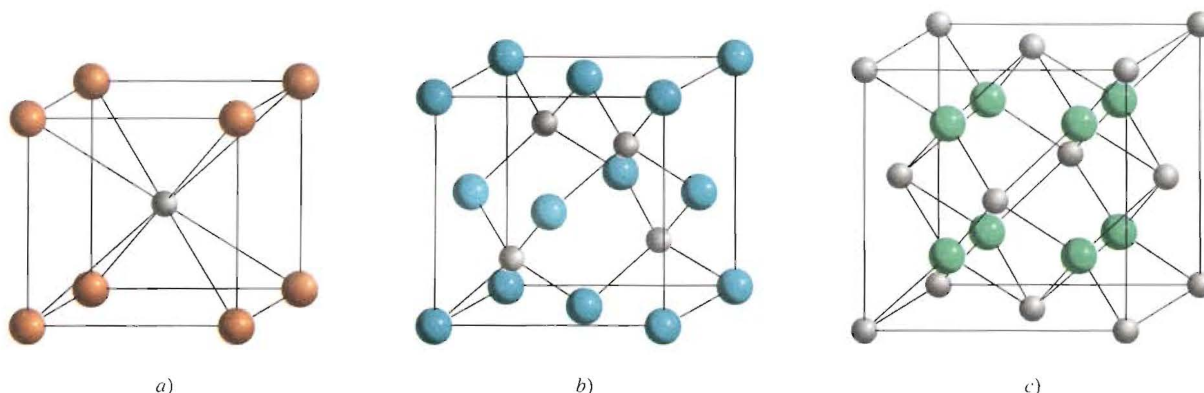


FIGURA 11.26 *Estructuras cristalinas de a) CsCl, b) ZnS y c) CaF_2. En cada caso, el catión es la esfera más pequeña.*

Ejercicio ¿Cuántos átomos existen en un cubo centrado en el cuerpo si todos los átomos ocupan los puntos reticulares?

Ejemplo 11.6 La longitud de la arista de la celda unitaria de NaCl es de 564 pm. ¿Cuál es la densidad del NaCl en g/cm^3?

Razonamiento y solución A partir del ejemplo 11.5 se sabe que cada celda unitaria tiene cuatro iones Na^+ y cuatro iones Cl^-. La masa total (en uma) de una celda unitaria es, por tanto

$$\text{masa} = 4(22.99 \text{ uma} + 35.45 \text{ uma}) = 233.8 \text{ uma}$$

El volumen de la celda unitaria es de $(564 \text{ pm})^3$, y su densidad es

$$\text{densidad} = \text{masa/volumen}$$

$$= \frac{(233.8 \text{ uma})\left(\dfrac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}}\right)}{(564 \text{ pm})^3\left(\dfrac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{10} \text{ pm}}\right)^3}$$

$$= 2.16 \text{ g/cm}^3$$

Ejercicio El cobre cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (los átomos de Cu ocupan sólo los puntos reticulares). Si la densidad del metal es de 8.96 g/cm^3, ¿cuál es la longitud de la arista de la celda unitaria en pm?

La mayoría de los cristales iónicos tiene puntos de ebullición elevados, lo cual refleja la gran fuerza de cohesión que mantiene juntos a los iones. La estabilidad de los cristales iónicos depende en parte de la energía reticular (véase la sección 9.3); cuanto mayor sea esta energía, más estable es el compuesto. Estos sólidos no conducen electricidad debido a que los iones están en una posición fija. Sin embargo, en el estado fundido o disueltos en agua, los iones se mueven libremente y el líquido conduce electricidad.

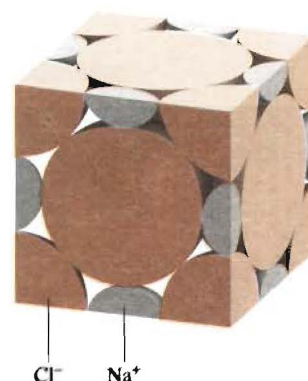


FIGURA 11.27 *Porciones de iones Na^+ y Cl^- dentro de una celda unitaria cúbica centrada en las caras.*

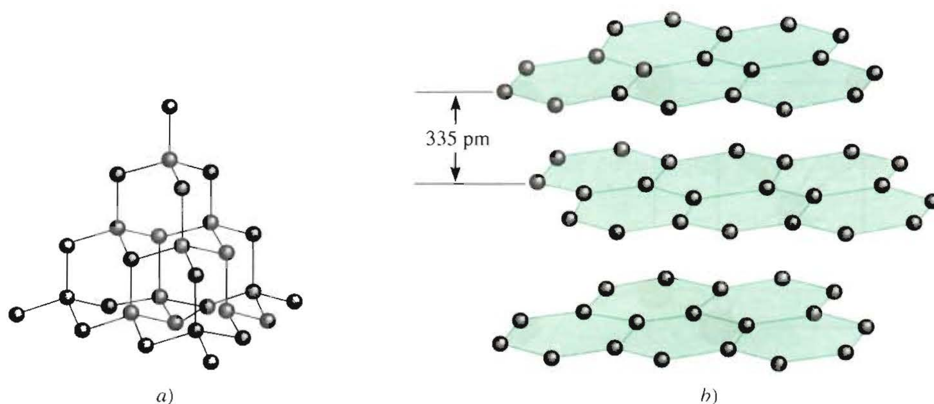


FIGURA 11.28 *a) Estructura del diamante. Cada carbono se enlaza con otros cuatro átomos de carbono formando un tetraedro. b) Estructura del grafito. La distancia entre las capas sucesivas es de 335 pm.*

Cristales covalentes



Cuarzo.

El electrodo central para las baterías de las lámparas portátiles está hecho de grafito.

Los átomos de los cristales covalentes se mantienen unidos en una red tridimensional únicamente por enlaces covalentes. Los dos alótropos del carbono: el diamante y el grafito, son ejemplos bien conocidos (véase la figura 8.17). En el diamante, cada átomo de carbono presenta hibridación sp^3; está enlazado con otros cuatro átomos (figura 11.28). Los enlaces covalentes fuertes en tres dimensiones contribuyen a la dureza particular del diamante (es el material más duro que se conoce) y a su elevado punto de fusión (3 550°C). Los átomos de carbono se distribuyen en el grafito en forma de anillos de seis miembros. Todos los átomos tienen hibridación sp^2; cada átomo está enlazado a otros tres átomos por medio de enlaces covalentes. El orbital $2p$ remanente sin hibridar se utiliza para formar un enlace pi. De hecho, cada capa de grafito tiene la clase de orbital molecular deslocalizado que se encuentra en el benceno (véase la sección 10.8). Como los electrones se pueden mover libremente en este orbital, el grafito es un buen conductor de electricidad en dirección de los planos de los átomos de carbono. La dureza del grafito se debe a los enlaces covalentes; sin embargo, como las capas se mantienen unidas por fuerzas débiles de van der Waals, se pueden deslizar entre sí. Por esta razón, el grafito es untuoso al tacto, y esta propiedad lo hace útil como lubricante. También se utiliza en los lápices, y en las cintas de impresoras para computadoras y de máquinas de escribir.

El cuarzo (SiO_2) es otro tipo de cristal covalente. La distribución de los átomos de silicio en el cuarzo es semejante a la del carbono en el diamante, pero en el cuarzo hay un átomo de oxígeno entre cada par de átomos de Si. Como el Si y el O tienen diferentes electronegatividades, el enlace Si—O es polar. No obstante, el SiO_2 comparte algunas de las propiedades del diamante, como la dureza y el punto de fusión alto (1 610°C).

Cristales moleculares



Azufre.

En un cristal molecular, los puntos reticulares están ocupados por moléculas que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals y/o de enlaces de hidrógeno. El dióxido de azufre (SO_2) sólido es un ejemplo de un cristal molecular, en el que la fuerza de atracción predominante es una interacción dipolo-dipolo. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares son los que mantienen la red tridimensional del hielo (véase la figura 11.12). Los cristales de I_2, P_4 y S_8 son otros ejemplos de cristales moleculares.

Con excepción del hielo, las moléculas de los cristales moleculares suelen empacarse tan juntas como su tamaño y forma lo permitan. Debido a que las fuerzas de van der Waals y los enlaces de hidrógeno son más débiles que los enlaces iónicos y covalentes, los cristales moleculares son más quebradizos que los cristales covalentes o iónicos. De hecho, la mayoría de los cristales moleculares se funden a temperaturas menores de 100°C.

Hexagonal compacta

Cúbica centrada en el cuerpo

Cúbica centrada en las caras

Otras estructuras (véase la leyenda)

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li	Be																
Na	Mg											Al					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb				

FIGURA 11.29 *Estructuras cristalinas de los metales. Los metales se muestran en sus posiciones de la tabla periódica. El Mn tiene una estructura cúbica y el Ga tiene una estructura ortorrómbica, los elementos In y Sn tienen una estructura tetragonal, y el Hg tiene una estructura romboédrica (véase la figura 11.15).*

Cristales metálicos

En cierto sentido, la estructura de los cristales metálicos es la más simple porque cada punto reticular del cristal está ocupado por un átomo del mismo metal. Los cristales metálicos por lo regular tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo o centrada en las caras; también pueden ser hexagonales de empaquetamiento compacto (figura 11.29). Por consiguiente, los elementos metálicos suelen ser muy densos.

Los enlaces en los cristales de metales son diferentes a los de otros tipos de cristales. En un metal, los electrones de enlace están deslocalizados en todo el cristal. De hecho, los átomos metálicos en un cristal se pueden imaginar como una distribución de iones positivos inmersos en un mar de electrones de valencia deslocalizados (figura 11.30). La gran fuerza de cohesión debida a la deslocalización electrónica es la que le confiere la resistencia al metal. La movilidad de los electrones deslocalizados hace que los metales sean buenos conductores de calor y electricidad.

La tabla 11.4 resume las propiedades de los cuatro tipos distintos de cristales estudiados aquí.

Tabla 11.4 Tipos de cristales

Tipo de cristal	Fuerza(s) que mantienen a las unidades juntas	Propiedades generales	Ejemplos
Iónico	Atracción electrostática	Duro, quebradizo, punto de fusión alto, mal conductor de calor y electricidad	NaCl, LiF, MgO, $CaCO_3$
Covalente	Enlace covalente	Duro, punto de fusión alto, mal conductor de calor y electricidad	C (diamante),[†] SiO_2 (cuarzo)
Molecular*	Fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno	Suave, punto de fusión bajo, mal conductor de calor y electricidad	Ar, CO_2, I_2, H_2O, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa)
Metálico	Enlace metálico	Blando a duro, punto de fusión bajo a alto, buen conductor de calor y electricidad	Todos los elementos metálicos; por ejemplo, Na, Mg, Fe, Cu

* En esta categoría se incluyen los cristales formados por átomos individuales.

† El diamante es un buen conductor térmico.

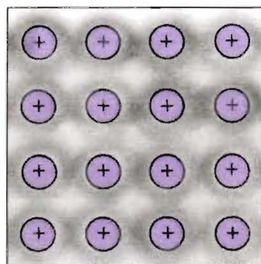


FIGURA 11.30 *Sección transversal de la estructura cristalina de un metal. Cada carga positiva encerrada en un círculo representa el núcleo y los electrones internos del átomo metálico. El área gris que rodea a los iones metálicos positivos indica el mar móvil de electrones.*

11.7 Sólidos amorfos

Los sólidos son más estables en forma cristalina. Sin embargo, si un sólido se forma rápidamente (por ejemplo, cuando un líquido se enfría muy rápido), sus átomos o moléculas no tienen tiempo de alinearse por sí mismos y pueden quedar fijos en posiciones distintas a las de un cristal ordenado. El sólido así formado se llama *amorfo*. Los ***sólidos amorfos***, como el vidrio, *carecen de una distribución tridimensional regular de átomos*. En esta sección se expondrán a grandes rasgos las propiedades del vidrio.

El vidrio es uno de los materiales más valiosos y versátiles de la civilización. Es también uno de los más antiguos: hay artículos de vidrio que datan de 1000 a.C. El ***vidrio*** es *un producto de fusión de materiales inorgánicos ópticamente transparente que se ha enfriado a un estado rígido sin cristalizar*. En este caso, el producto de fusión significa que el vidrio es una mezcla fundida de dióxido de silicio (SiO_2), su principal componente, y otros compuestos como óxido de sodio (Na_2O), óxido de boro (B_2O_3) y ciertos óxidos de metales de transición que le confieren color y otras propiedades. En algunos aspectos, el vidrio se comporta más como un líquido que como un sólido. Los estudios de difracción de rayos X demuestran que el vidrio carece de un ordenamiento periódico regular.

Actualmente existen alrededor de 800 tipos de vidrio de uso común. La figura 11.31 es una representación bidimensional del cuarzo cristalino y del vidrio de cuarzo amorfo. En la tabla 11.5 se indica la composición y propiedades de los vidrios de cuarzo, Pyrex y de cal sodada.

El color del vidrio se debe en gran medida a la presencia de iones metálicos (como óxidos). Por ejemplo, el vidrio verde contiene óxido de hierro(III), Fe_2O_3, u óxido de cobre(II), CuO; el vidrio amarillo contiene óxido de uranio(IV), UO_2; el vidrio azul contiene óxidos de cobalto(II) y de cobre(II), CoO y CuO; y el vidrio rojo contiene pequeñas partículas de oro y cobre. Advierta que la mayoría de los iones mencionados aquí se derivan de los metales de transición.

11.8 Cambios de fase

El análisis del capítulo 5 y de este capítulo ha dado un panorama de las propiedades de las tres fases de la materia: gas, líquido y sólido. Los ***cambios de fase***, o las *transforma-*

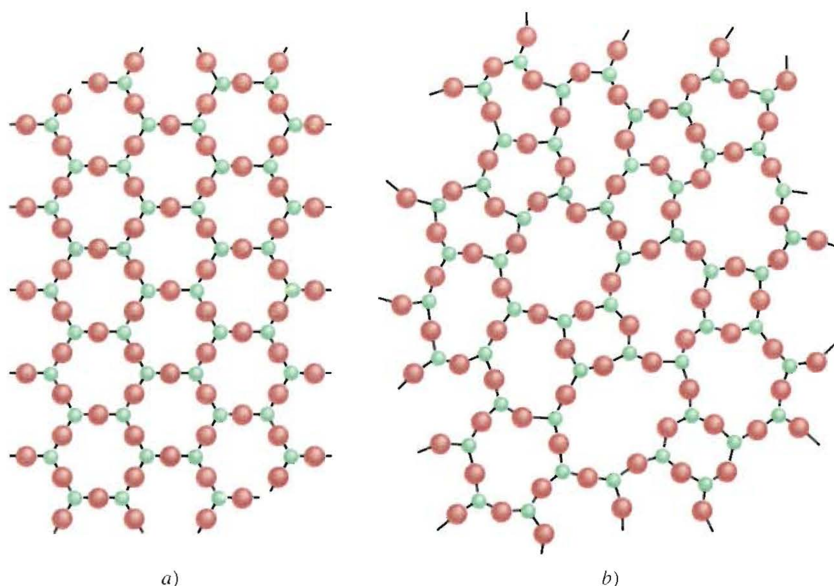


FIGURA 11.31 *Representación bidimensional de a) cuarzo cristalino y b) vidrio de cuarzo no cristalino. Las esferas pequeñas representan el silicio. En realidad, la estructura del cuarzo es tridimensional. Cada átomo de Si está enlazado con cuatro átomos de O formando un tetraedro.*

Tabla 11.5 Composición y propiedades de tres tipos de vidrio

Nombre	Composición	Propiedades y usos
Vidrio de cuarzo puro	100% SiO_2	Expansión térmica baja, transparente en un amplio margen de longitudes de onda. Utilizado en la investigación óptica.
Vidrio Pyrex	SiO_2, 60-80% B_2O_3, 10-25% Al_2O_3, en pequeña cantidad	Expansión térmica baja; transparente a la radiación visible e infrarroja pero no a la UV. Utilizado principalmente en el laboratorio y en utensilios para cocinar.
Vidrio de cal sodada	SiO_2, 75% Na_2O, 15% CaO, 10%	Es muy sensible a las sustancias químicas y a los choques térmicos. Transmite la luz visible, pero absorbe la radiación UV. Se emplea principalmente en ventanas y botellas.

ciones de una fase a otra, se presentan cuando se agrega o se quita energía (casi siempre en forma de calor). Los cambios de fase son cambios físicos que se distinguen porque cambia el orden molecular; en la fase sólida las moléculas alcanzan el máximo ordenamiento, y en la fase gaseosa tienen el mayor desorden. Conviene tener en mente que la relación entre el cambio de energía y el aumento o disminución del orden molecular ayudará a entender la naturaleza de estos cambios físicos.

Equilibrio líquido-vapor

Las moléculas de un líquido no están fijas en un retículo rígido. Aunque carecen de la libertad total de movimiento de las moléculas gaseosas, están en continuo movimiento. Como los líquidos son más densos que los gases, la velocidad de colisión entre las moléculas es mucho mayor en la fase líquida que en la fase gaseosa. Cuando las moléculas de un líquido tienen suficiente energía para escapar de la superficie, sucede un cambio de fase. La ***evaporación*** o ***vaporización*** es *el proceso en el cual un líquido se transforma en un gas.*

¿En qué forma depende la evaporación de la temperatura? La figura 11.32 muestra la distribución de energía cinética de las moléculas de un líquido a dos temperaturas distintas. Como se observa, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la energía cinética y, por tanto, más moléculas dejan la fase líquida.

Presión de vapor

Cuando un líquido se evapora, sus moléculas gaseosas ejercen una presión de vapor. Examine el aparato que se muestra en la figura 11.33. Antes de que inicie el proceso de evaporación, los niveles de mercurio del manómetro en forma de U son iguales. En cuanto algunas moléculas dejan el líquido, se establece la fase de vapor. La presión de vapor es medible sólo cuando hay una cantidad suficiente de vapor. Sin embargo, el proceso de evaporación no continúa indefinidamente; en cierto momento los niveles de mercurio se estabilizan y ya no se observan cambios.

La diferencia entre un gas y un vapor se explica en la página 155.



Presión de vapor de equilibrio.

¿Qué sucede en el nivel molecular durante la evaporación? Al principio, el tráfico es en un solo sentido: las moléculas se desplazan desde el líquido hacia el espacio vacío. En cuanto las moléculas dejan el líquido, establecen una fase de vapor. Cuando aumenta la

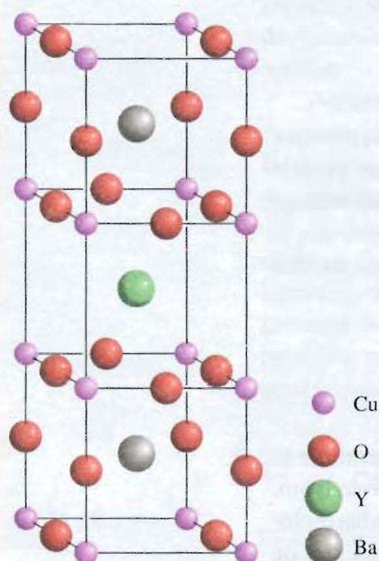
La química en acción

Superconductores de alta temperatura

Los metales como el cobre y el aluminio son buenos conductores de electricidad, pero tienen cierta resistencia eléctrica. De hecho, cuando los cables conductores de electricidad construidos con estos metales se calientan, se pierde alrededor de 20% de la energía eléctrica en forma de calor. ¿No sería maravilloso poder producir cables que no tuvieran resistencia eléctrica?

Desde hace unos 70 años se sabe que cuando ciertos metales y aleaciones se enfrían a temperaturas muy bajas (cerca del punto de ebullición del helio líquido, o 4 K), pierden totalmente su resistencia. Sin embargo, es poco práctico emplear estas sustancias, conocidas como superconductores, en los cables conductores de electricidad, ya que el costo para mantenerlos a temperaturas tan bajas es prohibitivo y excedería el ahorro que representa una transmisión más eficiente de electricidad.

En 1986, dos físicos descubrieron en Suiza un nuevo tipo de materiales que son superconductores alrededor de 30 K. Aunque esta temperatura ya es muy baja, el logro fue tan espectacular que su trabajo ge-

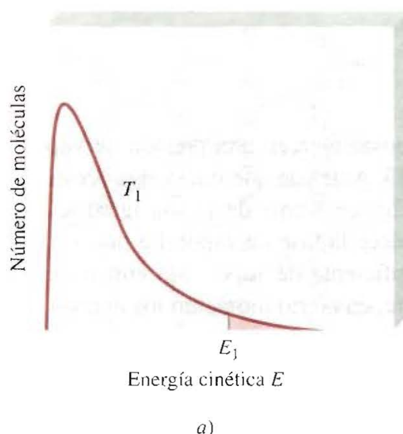


Estructura cristalina idealizada de $YBa_2Cu_3O_7$.

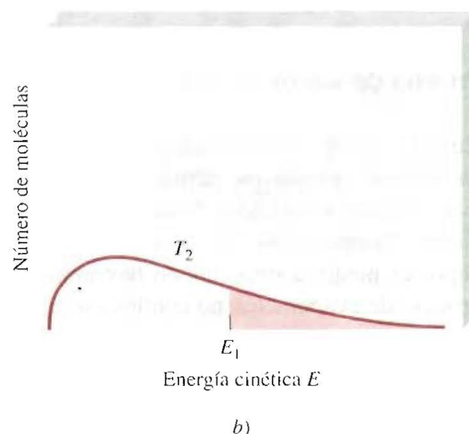


Levitación de un imán sobre un superconductor de alta temperatura sumergido en nitrógeno líquido.

FIGURA 11.32 *Curvas de distribución de energía cinética para las moléculas de un líquido a) a temperatura T_1 y b) a una temperatura mayor, T_2. Observe que a esta última temperatura la curva se aplana. Las áreas sombreadas representan el número de moléculas que tienen energía cinética igual o mayor que una cierta energía cinética E_1. A mayor temperatura mayor será el número de moléculas con energía cinética alta.*



a)

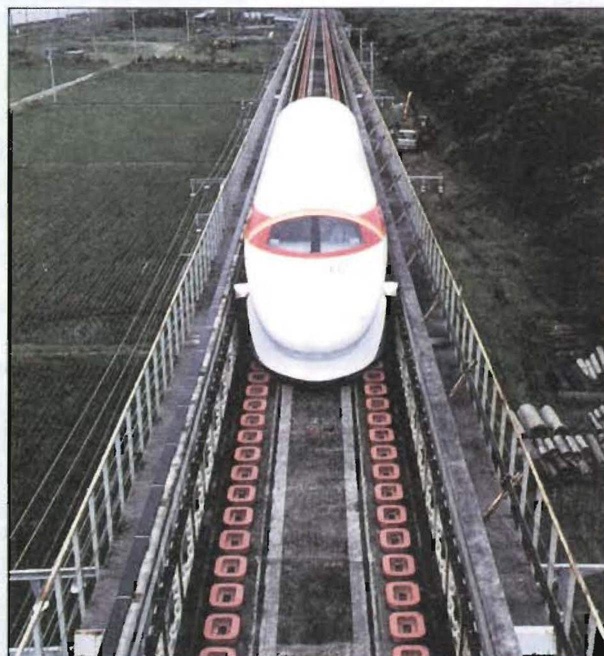


b)

neró mucho interés y desató un alud de investigaciones en este campo. En pocos meses, los científicos sintetizaron compuestos que son superconductores a temperaturas cercanas a 95 K, muy por arriba del punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). La figura de al lado representa la estructura cristalina de uno de estos compuestos, un óxido mixto de ytrio, bario y cobre, que tiene la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$ (donde $x = 6$ o 7). Junto a esta figura se muestra la imagen de un imán que levita sobre este superconductor sumergido en nitrógeno líquido.

El entusiasmo que despiertan estos materiales tiene sobradas razones: el nitrógeno líquido es tan barato (un litro de nitrógeno líquido cuesta *menos* que un litro de leche), que es factible imaginar una transmisión de energía eléctrica en cientos de kilómetros sin pérdida alguna. El efecto de levitación puede emplearse en la construcción de trenes veloces y silenciosos que se deslicen suavemente sobre las vías (pero sin hacer contacto con ellas). Los superconductores también encuentran aplicación en la construcción de computadoras muy rápidas, las llamadas supercomputadoras, cuya velocidad está limitada por la rapidez del flujo de corriente eléctrica. Además, los enormes campos magnéticos que se generan en los superconductores producirán aceleradores de partículas más poderosos, componentes eficientes para la fusión nuclear, así como técnicas más precisas de imágenes de resonancia magnética para uso clínico.

Aunque los superconductores de alta temperatura son prometedores, aún falta mucho para ver su aplicación comercial. Quedan por resolver varios problemas técnicos; además de que los científicos aún no logran fabricar alambres duraderos con estos materiales. No obstante, el beneficio que darían estos superconductores es tan grande que este campo de investigación de la física y la química es uno de los que tiene mayor auge en la actualidad.



Un tren levitante experimental que funciona sobre un material superconductor a la temperatura del helio líquido.

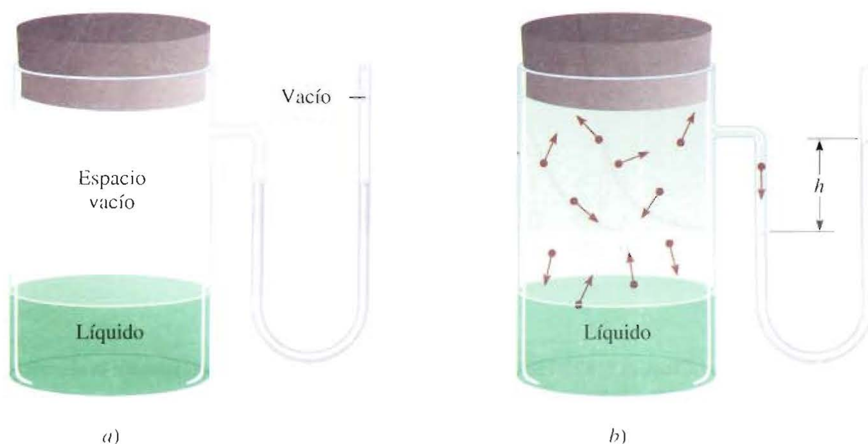


FIGURA 11.33 *Aparato para medir la presión de vapor de un líquido a) antes de que comience a evaporarse y b) en el equilibrio, cuando no hay cambios evidentes. En b) el número de moléculas que dejan el líquido es igual al número de moléculas que regresan a él. La diferencia en los niveles de mercurio (h) proporciona la presión de vapor de equilibrio del líquido a la temperatura especificada.*

concentración de las moléculas en la fase de vapor, algunas se *condensan* ecir, regresan a la fase líquida. El proceso de ***condensación***, o *el cambio de la fase* osa *a la fase líquida*, ocurre cuando una molécula choca en la superficie del líq queda atrapada por las fuerzas intermoleculares del líquido.

La velocidad de evaporación es constante a una temperatura dada y la idad de condensación aumenta con el incremento en la concentración de las molécu la fase de vapor. En cierto momento se llega a un estado de ***equilibrio dinámic*** ando *la velocidad del proceso en un sentido está exactamente balanceada por la* dad *del proceso inverso*, es decir, cuando las velocidades de condensación y de evaporación se igualan (figura 11.34). La ***presión de vapor de equilibrio*** es *la presión de vapor medida cuando hay un equilibrio dinámico entre la condensación y la evaporación*. Con frecuencia, sólo se emplea el término "presión de vapor" para describir la presión de vapor de equilibrio de un líquido. Este término es aceptable en tanto se conozca el significado del término abreviado.

La presión de vapor de equilibrio es independiente de la cantidad de líquido, siempre y cuando esta cantidad sea distinta de cero.

Es importante observar que la presión de vapor de equilibrio es la *máxima* presión de vapor de un líquido a una temperatura dada y que permanece constante a temperatura constante. De aquí se desprende que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura. Los gráficos de presión de vapor en función de la temperatura para tres líquidos distintos que aparecen en la figura 11.35, lo confirman.

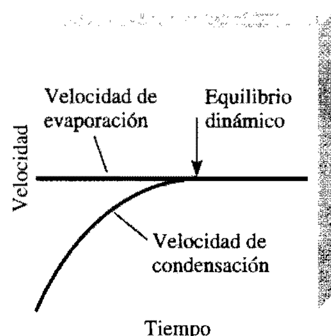


FIGURA 11.34 *Comparación de las velocidades de evaporación y condensación a temperatura constante.*

Calor de vaporización y punto de ebullición

El ***calor molar de vaporización*** (ΔH_{vap}) es una medida de la intensidad de las fuerzas intermoleculares que se ejercen en un líquido. Esta propiedad se define como la *energía* (por lo general, en kilojoules) *necesaria para evaporar un mol de un líquido*. El calor molar de vaporización está relacionado directamente con la magnitud de las fuerzas intermoleculares que hay en el líquido. Si la atracción intermolecular es fuerte, se necesita mucha energía para liberar a las moléculas de la fase líquida. Por consecuencia, el líquido tiene una presión de vapor relativamente baja y un elevado calor molar de vaporización.

La relación cuantitativa entre la presión de vapor P de un líquido y la temperatura absoluta T está dada por la ecuación de Clausius[5]-Clapeyron[6]

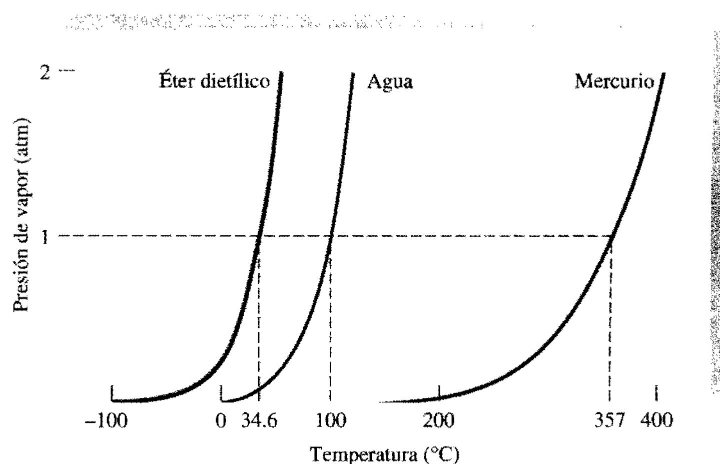


FIGURA 11.35 *Aumento de la presión de vapor con la temperatura para tres líquidos. Los puntos de ebullición normales de los líquidos (a 1 atm) se muestran en el eje horizontal.*

[5] Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888). Físico alemán que trabajó principalmente en la electricidad, la teoría cinética de los gases y la termodinámica.

[6] Benoit Paul Emile Clapeyron (1799-1864). Ingeniero francés que contribuyó a los aspectos termodinámicos de las máquinas de vapor.

Tabla 11.6 Calores molares de vaporización para líquidos selectos

Sustancia	Punto de ebullición* (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Argón (Ar)	−186	6.3
Benceno (C_6H_6)	80.1	31.0
Etanol (C_2H_5OH)	78.3	39.3
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	34.6	26.0
Mercurio (Hg)	357	59.0
Metano (CH_4)	−164	9.2
Agua (H_2O)	100	40.79

*Medido a 1 atm.

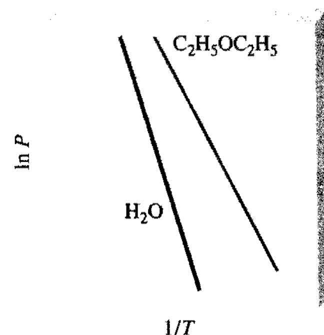


FIGURA 11.36 *Gráficos de ln P en función de 1/T para el agua y el éter dietílico.*

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C \tag{11.2}$$

donde ln es el logaritmo natural, R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), y C es una constante. La ecuación de Clausius-Clapeyron tiene la forma de la ecuación de la recta $y = mx + b$:

$$\begin{array}{cccc} \ln P = & \left(-\dfrac{\Delta H_{vap}}{R}\right) & \left(\dfrac{1}{T}\right) & + C \\ \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ y = & m & x & + b \end{array}$$

El método que se utiliza para determinar los calores de vaporización de los líquidos consiste en medir la presión de vapor de un líquido a distintas temperaturas; del gráfico de ln contra $1/T$ se determina la pendiente de la recta, que es igual a $-\Delta H_{vap}/R$. (Se supone que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura.) En la figura 11.36 se muestran los gráficos de ln P contra $1/T$ para agua y éter dietílico (véase la tabla 11.6). Advierta que la pendiente de la recta para el agua es mayor porque su ΔH_{vap} es mucho mayor.

La ecuación de Clausius-Clapeyron se utiliza para calcular la presión de vapor de un líquido a temperaturas distintas. Si se conocen los valores de ΔH_{vap} y P de un líquido a una temperatura dada, es posible calcular la presión de vapor del líquido a otra temperatura. A temperaturas T_1 y T_2, las presiones de vapor son P_1 y P_2. A partir de la ecuación (11.2) se escribe

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + C \tag{11.3}$$

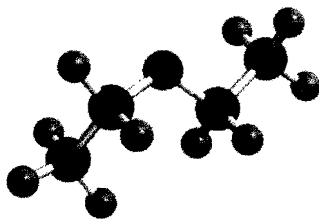
$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + C \tag{11.4}$$

Al restar la ecuación (11.4) de la ecuación (11.3) se obtiene

$$\begin{aligned} \ln P_1 - \ln P_2 &= -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2}\right) \\ &= \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \end{aligned}$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_1}{P_2} &= \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ &= \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \end{aligned} \tag{11.5}$$



$C_2H_5OC_2H_5$

El ejemplo siguiente es una aplicación de la ecuación (11.5).

Ejemplo 11.7 El éter dietílico es un líquido orgánico muy inflamable que se utiliza como disolvente. La presión de vapor del éter dietílico es 401 mm de Hg a 18°C. Calcule su presión de vapor a 32°C.

Razonamiento y solución Aquí se da la presión de vapor del éter dietílico a una temperatura y se pregunta la presión a otra temperatura. Por tanto, se utiliza la ecuación (11.5). En la tabla 11.6 se encuentra que ΔH_{vap} = 26.0 kJ/mol = 26 000 J/mol. Los datos son

$$P_1 = 401 \text{ mmHg} \qquad P_2 = ?$$
$$T_1 = 18°C = 291 \text{ K} \qquad T_2 = 32°C = 305 \text{ K}$$

De la ecuación (11.5) se tiene que

$$\ln\frac{401}{P_2} = \frac{26\,000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}}\left[\frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})}\right]$$

Tomando el antilogaritmo en ambos lados (véase el apéndice 4), se llega a

$$\frac{401}{P_2} = 0.6106$$

Por tanto

$$P_2 = 657 \text{ mm de Hg}$$

Comentario Se espera que la presión de vapor aumente con la temperatura, por lo que la respuesta es razonable.

Problema similar: 11.86.

Ejercicio La presión de vapor del etanol es 100 mmHg a 34.9°C. ¿Cuál es su presión de vapor a 63.5°C? (El ΔH_{vap} del etanol es 39.3 kJ/mol.)

La forma más sencilla de demostrar el calor molar de vaporización consiste en frotar alcohol en las manos, como etanol (C_2H_5OH) o isopropanol (C_3H_7OH) (o alcohol de pulido). Estos alcoholes tienen un ΔH_{vap} menor que el del agua, de manera que el calor de las manos es suficiente para aumentar la energía cinética de las moléculas de alcohol y evaporarlas. Las manos se sienten frías debido a la pérdida de calor. Este proceso es semejante a la transpiración, una de las formas por las que el cuerpo humano mantiene una temperatura constante. Debido a la fuerza de los enlaces de hidrógeno intermoleculares del agua, se necesita una cantidad considerable de energía para evaporar el agua del sudor de la superficie del cuerpo. Esta energía la aporta el calor generado en varios procesos metabólicos.

Se ha visto que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura. Cada líquido tiene una temperatura en la que comienza a hervir. El ***punto de ebullición*** es *la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa*. El punto de ebullición *normal* de un líquido es la temperatura a la cual hierve cuando la presión externa es 1 atm.

En el punto de ebullición se forman burbujas dentro del líquido. Cuando se forma una burbuja, el líquido que originalmente ocupaba ese espacio es empujado hacia los lados, obligando a que aumente el nivel del líquido en el recipiente. La presión ejercida *sobre* la burbuja es la presión atmosférica más un poco de *presión hidrostática* (es decir,

la presión debida a la presencia de líquido). La presión *dentro* de la burbuja se debe sólo a la presión de vapor del líquido. Cuando la presión de vapor se iguala a la presión externa, la burbuja sube a la superficie del líquido y revienta. Si la presión de la burbuja fuera menor que la presión externa, se colapsaría antes de poder subir. Se concluye entonces que el punto de ebullición de un líquido depende de la presión externa. (Casi siempre se ignora la pequeña contribución de la presión hidrostática.) Por ejemplo, a 1 atm, el agua ebulle a 100°C, pero si la presión se reduce a 0.5 atm, el agua hierve a sólo 82°C.

Como el punto de ebullición se define en términos de la presión de vapor del líquido, se espera que el punto de ebullición se relacione con el calor molar de vaporización: a mayor ΔH_{vap}, mayor será el punto de ebullición. Los datos de la tabla 11.6 confirman más o menos esta predicción. En última instancia, el punto de ebullición y el ΔH_{vap} están determinados por la magnitud de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, el argón (Ar) y el metano (CH_4), que tienen fuerzas de dispersión débiles, tienen puntos de ebullición bajos y calores molares de vaporización pequeños. El éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$) tiene un momento dipolar, y las fuerzas dipolo-dipolo explican su punto de ebullición y ΔH_{vap} moderadamente altos. Tanto el etanol (C_2H_5OH) como el agua tienen enlaces de hidrógeno fuertes, y son los responsables de sus puntos de fusión altos y valores de ΔH_{vap} grandes. Los enlaces metálicos fuertes de los átomos de mercurio son la causa de que tenga el mayor punto de ebullición y ΔH_{vap} de este grupo de líquidos. Es interesante advertir que el punto de ebullición del benceno, que es no polar, es comparable con el del etanol. El benceno tiene un alto grado de polarización debido a la distribución de sus electrones en los orbitales moleculares pi deslocalizados, y las fuerzas de dispersión entre las moléculas de benceno pueden llegar a ser tan fuertes o aún más que las fuerzas dipolo-dipolo y/o los enlaces de hidrógeno.

Temperatura y presión críticas

La condensación es lo contrario de la evaporación. En principio, un gas se puede licuar por cualesquiera de las dos técnicas siguientes. Al enfriar una muestra de gas disminuye la energía cinética de sus moléculas, por lo que éstas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. De manera alternativa se puede aplicar presión al gas. La compresión reduce la distancia promedio entre las moléculas de tal forma que se mantienen unidas por atracción mutua. Los procesos de licuefacción industrial utilizan una combinación de estos dos métodos.

Toda sustancia tiene una ***temperatura crítica*** (***T_c***), *por arriba de la cual la fase gaseosa no se puede licuar, independientemente de la magnitud de la presión que se aplique*. Ésta es también *la temperatura más alta a la cual una sustancia puede existir en forma líquida*. Dicho de otro modo, por arriba de la temperatura crítica no hay una distinción fundamental entre un líquido y un gas: simplemente se tiene un fluido. La ***presión crítica*** (***P_c***) es *la mínima presión que se debe aplicar para llevar a cabo la licuefacción a la temperatura crítica*. La existencia de la temperatura crítica se explica de manera cualitativa de la siguiente forma. La atracción intermolecular es una cantidad finita para cualquier sustancia dada y es independiente de la temperatura. A temperaturas menores que T_c, esta fuerza es suficiente para mantener unidas a las moléculas (con una presión apropiada) en un líquido. Por arriba de la T_c, el movimiento molecular se vuelve tan enérgico que las moléculas son capaces de liberarse de esta atracción. La figura 11.37 muestra lo que sucede cuando el hexafluoruro de azufre se calienta por arriba de su temperatura crítica (45.5°C) y luego se enfría por debajo de 45.5°C.

Las fuerzas intermoleculares son independientes de la temperatura; en cambio, la energía cinética de las moléculas aumenta con la temperatura.

La tabla 11.7 incluye una lista de las temperaturas críticas y las presiones críticas de varias sustancias. La temperatura crítica de una sustancia refleja la intensidad de sus fuerzas intermoleculares. El benceno, etanol, mercurio y agua, que tienen interacciones moleculares fuertes, también tienen temperaturas críticas altas comparadas con las otras sustancias enumeradas en la tabla.

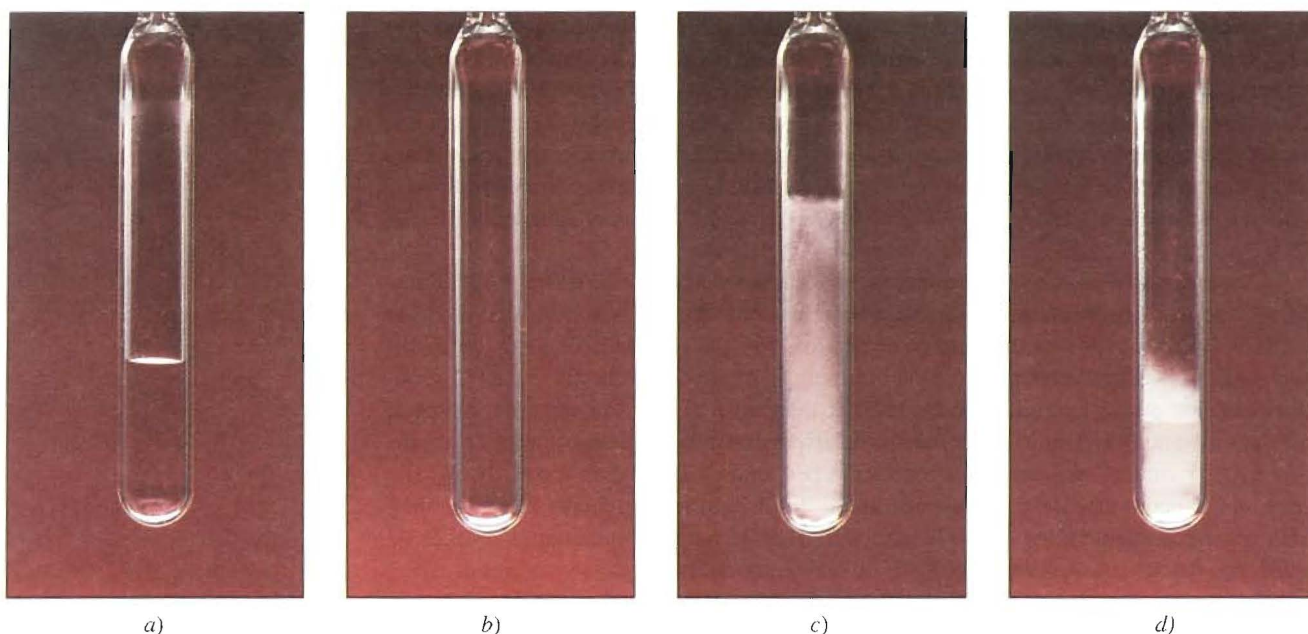


FIGURA 11.37 *El fenómeno crítico del hexafluoruro de azufre. a) Por debajo de la temperatura crítica la fase líquida transparente es visible. b) Arriba de la temperatura crítica la fase líquida desaparece. c) La sustancia apenas se enfría por debajo de su temperatura crítica. La neblina representa la condensación del vapor. d) Por último, reaparece la fase líquida.*

Equilibrio líquido-sólido

Un "fusible" corta un circuito eléctrico cuando una lámina de metal se funde debido al calor generado por sobrecarga de la corriente eléctrica.

La transformación de un líquido en sólido se conoce como *congelación*; el proceso inverso se denomina *fusión*. El ***punto de fusión*** *de un sólido o el* ***punto de congelación*** *de un líquido es la temperatura a la cual las fases sólida y líquida coexisten en el equilibrio.* El punto de fusión (o congelación) *normal* de una sustancia es la temperatura a la cual una sustancia se funde (o se congela) a 1 atm de presión. Por lo general, se omite la palabra "normal" cuando la presión es de 1 atm.

El equilibrio líquido-sólido más común ocurre entre el agua y el hielo. A 0°C y 1 atm, el equilibrio dinámico se representa por

$$\text{hielo} \rightleftharpoons \text{agua}$$



Una demostración práctica de este equilibrio dinámico lo proporciona un vaso de agua con hielo. Cuando los cubos de hielo se derriten para formar agua, parte del agua entre los cubos de hielo se puede congelar para mantenerlos juntos. Éste no es un verdadero equilibrio dinámico; dado que el vaso no se mantiene a 0°C, llegará un momento en que todos los cubos de hielo se derritan.

Como las moléculas en la fase sólida están unidas con más fuerza que en la fase líquida, se necesita calor para producir la transición de fase sólido-líquido. Al examinar la curva de calentamiento mostrada en la figura 11.38 se observa que cuando un sólido se calienta, su temperatura aumenta de manera gradual hasta alcanzar el punto A. En este punto, el sólido comienza a fundirse. Durante el periodo de fusión (A $\longrightarrow$ B), en la primera meseta de la curva en la figura 11.38, el sistema absorbe calor aunque la temperatura permanezca constante. El calor ayuda a las moléculas a vencer las fuerzas de atracción en el sólido. Una vez que la muestra se ha fundido por completo (punto B), el calor absorbido aumenta la energía cinética promedio de las moléculas de líquido y su

Tabla 11.7 Temperaturas y presiones críticas de sustancias selectas

Sustancia	T_c (°C)	P_c (atm)
Amoniaco (NH_3)	132.4	111.5
Argón (Ar)	−186	6.3
Benceno (C_6H_6)	288.9	47.9
Dióxido de carbono (CO_2)	31.0	73.0
Etanol (C_2H_5OH)	243	63.0
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	192.6	35.6
Mercurio (Hg)	1 462	1 036
Metano (CH_4)	−83.0	45.6
Hidrógeno molecular (H_2)	−239.9	12.8
Nitrógeno molecular (N_2)	−147.1	33.5
Oxígeno molecular (O_2)	−118.8	49.7
Hexafluoruro de azufre (SF_6)	45.5	37.6
Agua (H_2O)	374.4	219.5

temperatura aumenta (B ⟶ C). El proceso de evaporación (C ⟶ D) se explica en forma similar. La temperatura permanece constante durante el periodo en el que el aumento de la energía cinética se utiliza para vencer las fuerzas de cohesión en el líquido. Cuando todas las moléculas están en la fase gaseosa, la temperatura vuelve a aumentar.

El ***calor molar de fusión*** (ΔH_{fus}) es la *energía necesaria* (comúnmente en kilojoules) *para fundir un mol de un sólido.* La tabla 11.8 muestra los calores molares de fusión para las sustancias enumeradas en la tabla 11.6. Al comparar los datos de las dos tablas se observa que para cada sustancia, ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap}. Esto es congruente con el hecho de que las moléculas de un líquido todavía están estrechamente empacadas, de tal forma que se requiere cierta energía para lograr el reordenamiento del sólido al líquido. Por otro lado, cuando un líquido se evapora, sus moléculas se separan por completo y se necesita una cantidad considerablemente mayor de energía para vencer las fuerzas de atracción.

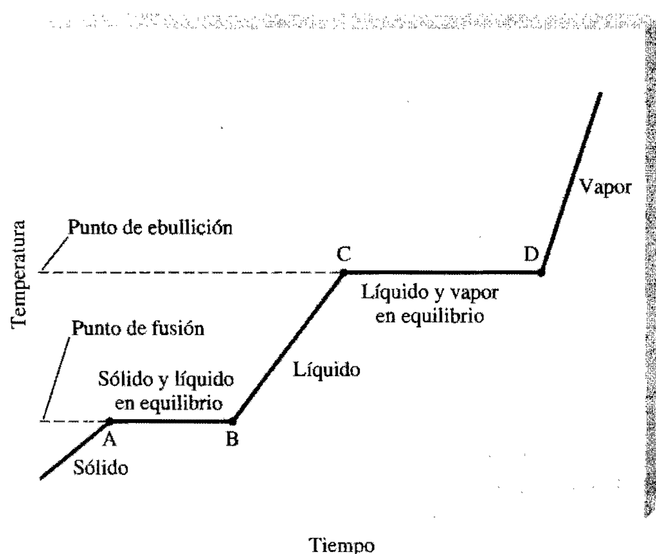


FIGURA 11.38 *Curva de calentamiento típica desde la fase sólida pasando por la fase líquida hasta la fase gaseosa de una sustancia. Como ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap}, una sustancia funde en menos tiempo que el que le toma hervir. Esto explica por qué la meseta AB es más corta que la meseta CD. Las pendientes de las líneas de calentamiento del sólido, líquido y vapor están determinadas por el calor específico de la sustancia en cada estado.*

Tabla 11.8 Calores molares de fusión para sustancias selectas

Sustancia	Punto de fusión* (°C)	ΔH_{fus} (kj/mol
Argón (Ar)	−190	1.3
Benceno (C_6H_6)	5.5	10.9
Etanol (C_2H_5OH)	−117.3	7.61
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	−116.2	6.90
Mercurio (Hg)	−39	23.4
Metano (CH_4)	−183	−0.84
Agua (H_2O)	0	6.01

*Medido a 1 atm.

Como se espera, el *enfriamiento* de una sustancia tiene el efecto opuesto al calentamiento. Si se elimina calor de una muestra de gas a una velocidad uniforme, su temperatura disminuye. Conforme se forma el líquido, se libera calor del sistema porque su energía potencial está disminuyendo. A esto se debe que la temperatura del sistema permanezca constante durante la condensación (D ⟶ C). Una vez que todo el vapor se ha condensado, la temperatura del líquido comienza a bajar. Por último, al continuar el enfriamiento del líquido se llega a la congelación (B ⟶ A).

Un *líquido se puede enfriar temporalmente por debajo de su punto de congelación*. A este proceso se le denomina ***sobreenfriamiento*** y se presenta cuando el calor del líquido se elimina tan rápido que las moléculas literalmente no tienen tiempo de acomodarse en la estructura ordenada de un sólido. Un líquido sobreenfriado es inestable; la agitación leve o la adición de una pequeña "semilla" de un cristal de la misma sustancia hará que se solidifique con rapidez.

Equilibrio sólido-vapor



Yodo sólido en equilibrio con su vapor.

Los sólidos también experimentan evaporación y, por consiguiente, poseen una presión de vapor. Considere el siguiente equilibrio dinámico:



$$\text{sólido} \rightleftharpoons \text{vapor}$$

El proceso en el cual las moléculas pasan directamente de sólido a vapor se conoce como ***sublimación***. El proceso inverso se denomina ***deposición***, esto es, *las moléculas hacen la transición directa de vapor a sólido*. El naftaleno, la sustancia con la que se fabrican bolitas para combatir la polilla, tiene una presión de vapor (de equilibrio) bastante alta para un sólido (1 mmHg a 53°C); por ello, su vapor picante impregna muy rápido un espacio cerrado. El yodo también se sublima. A la temperatura ambiente, el color violeta del vapor del yodo es fácilmente visible en un recipiente cerrado.

Como las moléculas están unidas con más fuerza en un sólido, su presión de vapor suele ser mucho menor que la del líquido correspondiente. *La energía* (por lo general en kilojoules) *necesaria para sublimar un mol de un sólido recibe el nombre de* ***calor molar de sublimación (ΔH_{sub})***, y es igual a la suma de los calores molares de fusión y de vaporización:

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \quad (11.6)$$

La ecuación (11.6) es una demostración de la ley de Hess (véase la sección 6.5). La entalpía, o cambio de calor para todo el proceso, es la misma si la sustancia pasa directamente de sólido a vapor, o si pasa de sólido a líquido y luego a vapor. Observe que la ecuación (11.6) sólo es válida cuando los cambios de fase suceden a la *misma* temperatura. De lo contrario, esta ecuación se considera sólo como una aproximación.

La figura 11.39 resume los tipos de cambios de fase estudiados en esta sección.

Cuando una sustancia se calienta, aumenta su temperatura y, en algún momento, experimentará un cambio de fase. Para calcular el cambio de energía total para este proceso se deben incluir todos los pasos que se indican en el ejemplo 11.8.

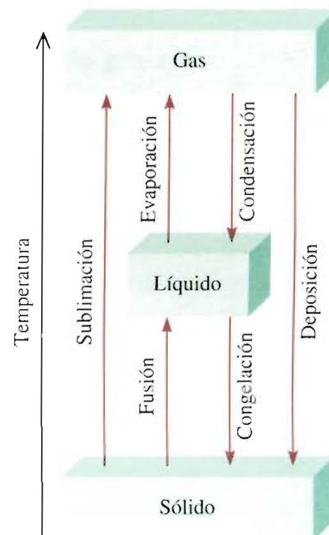


FIGURA 11.39 *Cambios de fase que experimenta una sustancia.*

Ejemplo 11.8 Calcule la cantidad de energía (en kilojoules) necesaria para calentar 346 g de agua líquida desde 0°C a 182°C. Suponga que el calor específico del agua es 4.184 J/g · °C en todo el intervalo líquido y que el calor específico del vapor es 1.99 J/g · °C.

Razonamiento y solución Los cálculos se pueden dividir en tres etapas.

Paso 1: Calentamiento del agua desde 0°C hasta 100°C

Se aplica la ecuación (6.3) y se escribe

$$\begin{aligned} q_1 &= ms\ \Delta t \\ &= (346\text{ g})(4.184\text{ J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= 1.45\times 10^5\ \text{J} \\ &= 145\text{ kJ} \end{aligned}$$

Paso 2: Evaporación de 346 g de agua a 100°C (cambio de fase)

En la tabla 11.6 se encuentra que ΔH_{vap} del agua = 40.79 kJ/mol, de modo que

$$q_2 = 346\text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1\text{ mol H}_2\text{O}}{18.02\text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{40.79\text{ kJ}}{1\text{ mol H}_2\text{O}}$$

$$= 783\text{ kJ}$$

Paso 3: Calentamiento del vapor desde 100°C hasta 182°C

$$\begin{aligned} q_3 &= ms\ \Delta t \\ &= (346\text{ g})(1.99\text{ J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(182^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}) \\ &= 5.65\times 10^4\ \text{J} \\ &= 56.5\text{ kJ} \end{aligned}$$

La energía necesaria para todo el proceso está dada por

$$\begin{aligned} q_{global} &= q_1 + q_2 + q_3 \\ &= 145\text{ kJ} + 783\text{ kJ} + 56.5\text{ kJ} \\ &= 985\text{ kJ} \end{aligned}$$

Problema similar: 11.78.

Ejercicio Calcule el calor que se libera cuando 68.0 g de vapor a 124°C se convierten en agua a 45°C.

11.9 Diagramas de fase

Las relaciones completas entre las fases sólida, líquida y de vapor se representan mejor en un solo gráfico conocido como diagrama de fases. Un ***diagrama de fases*** resume *las condiciones en las cuales una sustancia existe como sólido, líquido o gas.* En esta sección se analizarán los diagramas de fases del agua y del dióxido de carbono.

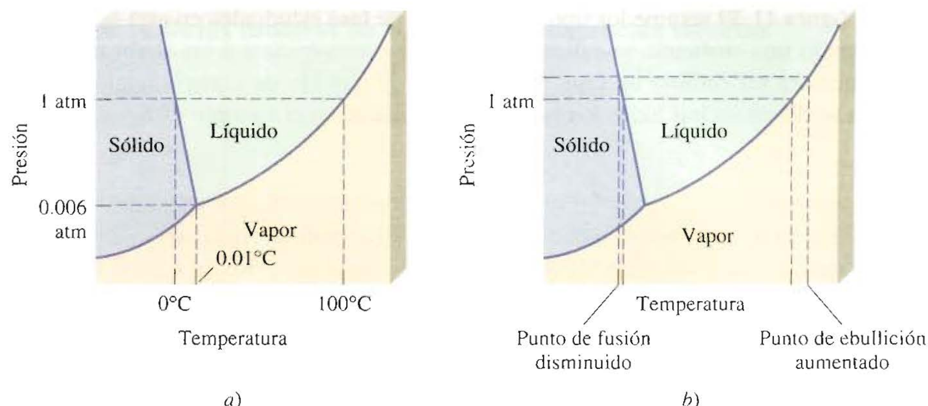


FIGURA 11.40 *a) Diagrama de fases del agua. Cada línea sólida entre dos fases especifica las condiciones de presión y temperatura en las que pueden coexistir las dos fases en el equilibrio. El punto en el que las tres fases pueden existir en equilibrio (0.006 atm y 0.01 °C) se conoce como punto triple. b) Este diagrama de fases indica que al aumentar la presión del hielo disminuye su punto de fusión, y que al aumentar la presión del agua líquida se incrementa su punto de ebullición.*

El agua

En la figura 11.40*a*) se presenta el diagrama de fases del agua. El gráfico se divide en tres regiones y cada una representa una fase pura. La línea que separa cualesquiera dos regiones indica las condiciones en las que estas dos fases pueden estar en equilibrio. Por ejemplo, la curva trazada entre las fases líquida y de vapor muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura. (Compare esta curva con la figura 11.35.) Del mismo modo, las otras dos curvas indican las condiciones para que se establezca un equilibrio entre el hielo y el agua líquida, y entre el hielo y el vapor de agua. (Observe que la línea que limita las fases sólida-líquida tiene pendiente negativa.) El punto en el que se unen las tres curvas se denomina ***punto triple***, y corresponde a *la única condición en la que las tres fases pueden estar en equilibrio recíproco*. Para el agua, este punto está a 0.01°C y 0.006 atm.

Los diagramas de fases permiten predecir los cambios en el punto de fusión y en el punto de ebullición de una sustancia debido a los cambios de la presión externa. También permiten anticipar las direcciones de las transiciones de las fases producidas por los cambios de temperatura y presión. Los puntos normales de fusión y de ebullición del agua a 1 atm de presión son 0°C y 100°C, respectivamente. ¿Qué pasaría si el agua se fundiera o hirviera a alguna otra presión? La figura 11.40*b*) muestra que si la presión aumenta por arriba de 1 atm, aumentará el punto de ebullición y disminuirá el punto de fusión. Una disminución en la presión producirá un menor punto de ebullición e incrementará el punto de fusión.

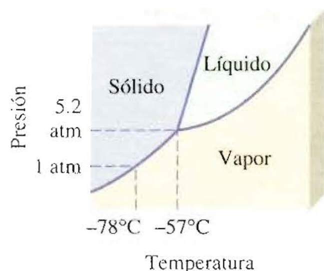


FIGURA 11.41 *Diagrama de fases del dióxido de carbono. Observe que la línea del límite sólido-líquido tiene pendiente positiva. La fase líquida no es estable por debajo de 5.2 atm, de modo que sólo las fases sólida y de vapor pueden existir en condiciones atmosféricas.*

Dióxido de carbono

El diagrama de fases del dióxido de carbono (figura 11.41) tiene mucha semejanza con el del agua, con una excepción importante: la pendiente de la curva entre las fases sólida y líquida es positiva. De hecho, esto es válido para casi todas las demás sustancias. El agua se comporta de otra forma porque el hielo es *menos* denso que el agua líquida. El punto triple del dióxido de carbono está a 5.2 atm y −57°C.

Conviene hacer una observación interesante acerca del diagrama de fases de la figura 11.41. Como se ve, toda la fase líquida está muy por arriba de la presión atmosférica; por consiguiente, es imposible que el dióxido de carbono sólido se funda a la presión de 1 atm. En cambio, cuando el CO_2 sólido se calienta a −78°C se sublima. De hecho, el dióxido de carbono sólido se conoce como hielo seco porque parece hielo y *no se funde* (figura 11.42). Por esta propiedad, el hielo seco se utiliza como refrigerante.



FIGURA 11.42 *En condiciones atmosféricas, el dióxido de carbono sólido no se funde; sólo se sublima. El dióxido de carbono gaseoso frío (−78 °C) hace que se condense buena parte del vapor de agua circundante formando una capa de neblina.*

Cocimiento de un huevo en la cima de una montaña, ollas de presión y patinaje sobre hielo

Los equilibrios de las fases se modifican por la presión externa. Los puntos de ebullición y de congelación del agua dependen de las condiciones atmosféricas y, como se verá en seguida, pueden desviarse de 100°C y 0°C, respectivamente.

Cocimiento de un huevo en la cima de una montaña

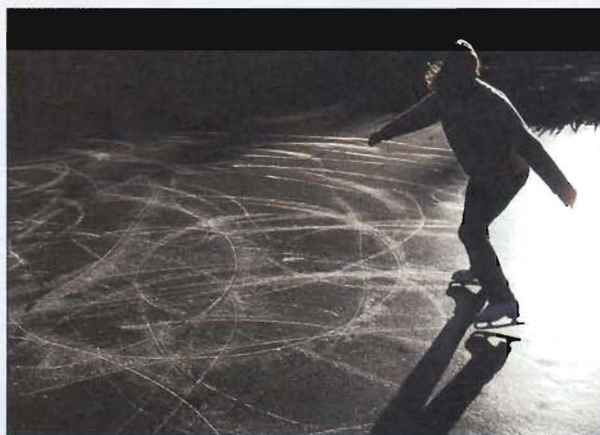
Suponga que ha escalado el pico Pike, en Colorado. Para recuperar la fuerza perdida por el esfuerzo extenuante, decide hervir un huevo para comérselo. Para su sorpresa, el agua parece hervir más rápido que de costumbre. Sin embargo, después de 10 minutos en el agua hirviendo, el huevo aún no se cuece. Con un poco de conocimiento de los equilibrios de fases, evitaría decepcionarse al romper el huevo crudo (sobre todo si es el único huevo que llevara consigo). La cima del pico Pike está a 4 267.2 m (14 000 pies) sobre el nivel del mar. A esta altitud, la presión atmosférica es de sólo 0.6 atm. Como se ve en la figura 11.40*b*), el punto de ebullición del agua disminuye conforme disminuye la presión, de modo que, a esa presión más baja, el agua hierve a unos 86°C. Sin embargo, la cocción del huevo no se debe al proceso de ebullición, sino a la cantidad de calor suministrado, y el calor generado es proporcional a la temperatura del agua. Por esta razón, cocer un huevo en el pico Pike tomaría más tiempo, tal vez unos 30 minutos.

Ollas de presión

El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica que las ollas de presión ahorren tiempo en la cocina. Una olla de presión es un recipiente sellado que deja escapar el vapor sólo cuando éste rebasa una presión determinada. La presión que soporta el agua en la olla es la suma de la presión atmosférica y la presión de vapor. Por tanto, el agua hervirá a una temperatura mayor de 100°C, y la comida estará más caliente y se cocinará más pronto.

Patinaje sobre hielo

Pasaremos ahora al equilibrio entre el hielo y el agua. La pendiente negativa de la curva sólido-líquido significa que el punto de fusión del hielo disminuye con el aumento en la presión externa, como se observa en la figura 11.40*b*). Gracias a este fenómeno es posible patinar sobre hielo. Como las navajas de los patines son muy delgadas, una persona de 59 kg (130 lb) ejerce una presión equivalente a 500 atm en el hielo. (Recuerde que la presión se define como la fuerza por unidad de área.) Por consecuencia, a una temperatura inferior a 0°C, el hielo bajo los patines se funde, y la capa de agua formada bajo la navaja facilita el deslizamiento del patinador. Se ha calculado que el punto de fusión del hielo disminuye en 7.4×10^{-3} °C si la presión aumenta 1 atm. De modo que si el patinador ejerce una presión de 500 atm, el punto de fusión disminuye a $-(500 \times 7.4 \times 10^{-3})$, o −3.7°C. En realidad, la fricción entre las navajas y el hielo es lo que ayuda a fundirlo, lo cual explica que se pueda patinar a la intemperie aunque la temperatura llegue a ser inferior a −20°C.



La presión que ejerce el patinador sobre el hielo provoca un descenso en su punto de fusión. La película de agua formada bajo las navajas sirve de lubricante entre los patines y el hielo.

Cristales líquidos

Es muy clara la distinción entre el estado altamente ordenado de un sólido cristalino y la distribución molecular más aleatoria de los líquidos. Por ejemplo, el hielo cristalino y el agua líquida son muy distintos en este aspecto. Sin embargo, existe un tipo de sustancias que tienden a un ordenamiento tal que, antes de fundirse, el cristal forma un líquido lechoso conocido como *estructura paracristalina*, cuyas propiedades son características de un cristal. A temperaturas elevadas, este fluido lechoso se transforma bruscamente en un líquido translúcido que se comporta como cualquier líquido. A este tipo de sustancias se le conoce como *cristales líquidos*.

Las moléculas que exhiben cristalinidad líquida suelen ser largas y en forma de barra. Los cristales líquidos termotrópicos son un tipo de cristales de particular importancia que se forman cuando el sólido se calienta. Las dos estructuras más comunes de estos cristales son las estructuras nemática y esméctica. En los cristales líquidos esmécticos, el largo eje de las moléculas es perpendicular al plano de las capas. Como éstas pueden deslizarse entre sí, la sustancia posee las propiedades mecánicas de un sólido bidimensional. Los cristales líquidos nemáticos son menos ordenados. Sus moléculas están alineadas con los ejes largos paralelos, pero no se separan en capas.

Los cristales líquidos termotrópicos tienen muchas aplicaciones en la ciencia, la tecnología y la medicina. Los visores en blanco y negro de los relojes y las calculadoras se basan en las propiedades de estas sustancias. Sobre las superficies internas superior e inferior de la celda cristalina líquida, se aplican agentes transparentes que tienen la capacidad de alinear moléculas. Los agentes formados de óxido de estaño (SnO_2) orientan preferentemente a las moléculas de la fase nemática en una disposición de 90° una con respecto de otra. De esta manera, las moléculas quedan "torcidas" en toda la fase cristalina líquida. Con un ajuste

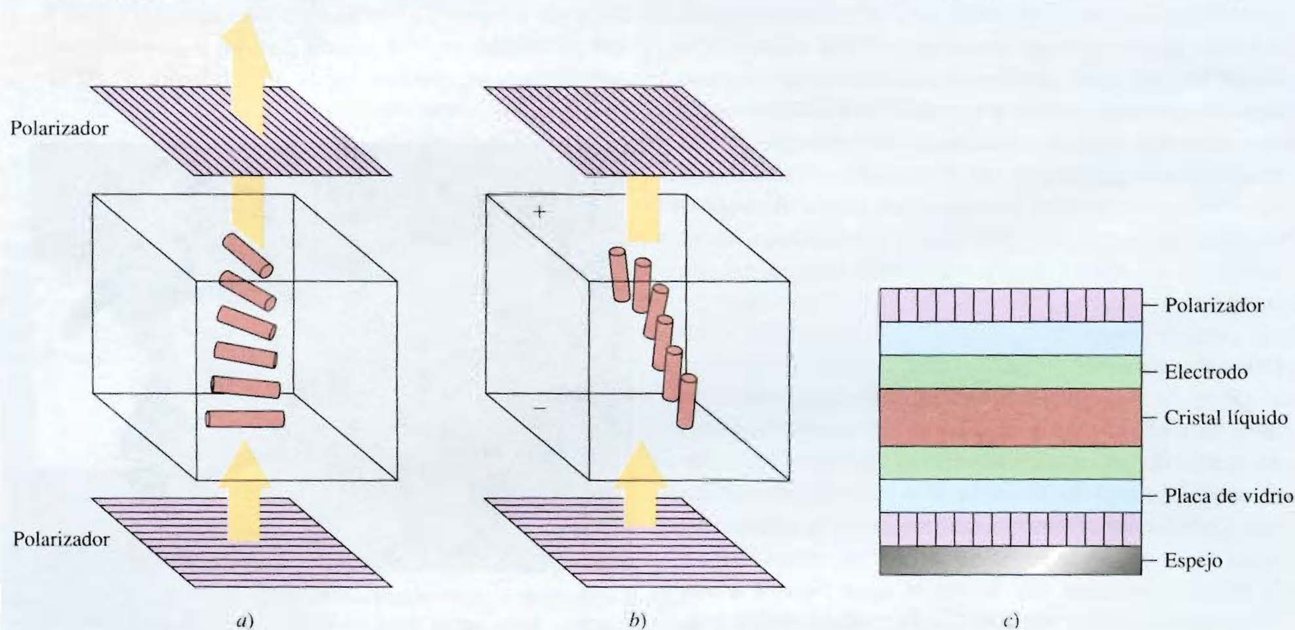
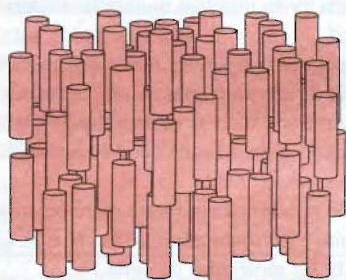
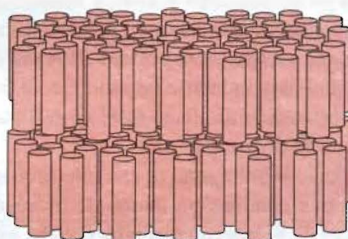


Diagrama de un visor de cristal líquido nemático. Las moléculas que están en contacto con las superficies superior e inferior de la celda se alinean entre sí formando un ángulo recto. a) La torsión en la orientación molecular se puede ajustar entre las superficies de modo que haya una rotación de 90°C del plano de la luz polarizada. Esto permite el paso de luz a través del polarizador superior y la celda se ve transparente. b) Cuando se aplica un campo eléctrico, las moléculas se orientan en dirección de éste y el plano de luz polarizada no puede traspasar el polarizador de arriba, de modo que la celda se ve oscura. c) Corte transversal de un cristal líquido empleado en los relojes y calculadoras visto desde arriba.

adecuado, esta torsión rota el plano de polarización en 90° y deja pasar la luz a través de dos polarizadores (situados entre sí a 90°). Al aplicar un campo eléctrico, las moléculas nemáticas experimentan un torque (una torsión o rotación) que las obliga a alinearse en dirección del campo. Ahora, la luz polarizada incidente no puede pasar a través del polarizador superior. En los relojes y calculadoras se coloca un espejo abajo del polarizador inferior. Cuando no se aplica un campo eléctrico, la luz reflejada pasa a través de los dos polarizadores y la celda se ve límpida por arriba. Al activar el campo eléctrico, la luz incidente que llega de la parte superior no puede pasar al polarizador inferior para alcanzar el reflector, y la celda se torna oscura. El voltaje que se aplica en una capa nemática de unos 10 μm de espesor (1 $\mu m = 10^{-6}$ m) suele ser de unos cuantos voltios. El tiempo de respuesta de las moléculas para alinearse y relajarse cuando se activa o desactiva el campo eléctrico es del orden de ms (1 ms = 10^{-3} s).

Los cristales líquidos colestéricos son otro tipo de cristales líquidos termotrópicos. Estos cristales cambian de color con la temperatura, por lo cual son muy útiles como termómetros sensibles. Por ejemplo, en metalurgia sirven para detectar la tensión de los metales, las fuentes de calor y las vías de conducción. En medicina, sirven para medir la temperatura del cuerpo en sitios específicos. Esta técnica es una herramienta muy valiosa para el diagnóstico de infecciones y crecimiento de tumores (por ejemplo, los tumores de mama). Las infecciones localizadas y los tumores aumentan la velocidad metabólica y, por tanto, la temperatura de los tejidos afectados. Con ayuda de una delgada película de cristal líquido, un médico puede detectar si una infección o un tumor están presentes midiendo el cambio de color como respuesta a la diferencia de temperatura.





Alineación de moléculas en dos tipos de cristales líquidos. Los cristales líquidos nemáticos se comportan como un sólido unidimensional. Los cristales líquidos esmécticos se comportan como un sólido bidimensional.





Termograma de un cristal líquido. El color rojo representa la temperatura más alta y el color azul, la más baja.

Ecuaciones clave

- $2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$ (11.1) Ecuación de Bragg para calcular la distancia entre los planos de los átomos en una red cristalina.
- $\ln P = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$ (11.2) Ecuación de Clausius-Clapeyron para calcular el ΔH_{vap} de un líquido.
- $\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$ (11.5) Ecuación para calcular ΔH_{vap}, presión de vapor o punto de ebullición de un líquido.
- $\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$ (11.6) Aplicación de la ley de Hess.

Resumen de hechos y conceptos

1. Todas las sustancias existen en uno de tres estados: gaseoso, líquido o sólido. La principal diferencia entre el estado condensado y el gaseoso es la distancia que separa a las moléculas.
2. Las fuerzas intermoleculares actúan entre las moléculas o entre los moléculas y los iones. Estas fuerzas de atracción casi siempre son mucho más débiles que las fuerzas de enlace.
3. Las fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas ion-dipolo atraen moléculas con momentos dipolares hacia otras moléculas polares o iones.
4. Las fuerzas de dispersión se deben a los momentos dipolares temporales inducidos en moléculas que suelen ser no polares. El grado de polarización de una molécula es una medida de la facilidad para inducirle un momento dipolar. Con el término "fuerzas de van der Waals" se hace referencia al efecto total de las interacciones dipolo-dipolo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
5. El enlace de hidrógeno es una interacción dipolo-dipolo relativamente fuerte entre un enlace polar que contiene un átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo de O, N o F. Los enlaces de hidrógeno son muy fuertes, en especial entre las moléculas de agua.
6. Los líquidos tienden a adoptar una geometría con el mínimo del área superficial. La tensión superficial es la energía necesaria para expandir el área superficial de un líquido; las fuerzas intermoleculares grandes conducen a una mayor tensión superficial.
7. La viscosidad es una medida de la resistencia de un líquido a fluir; esta propiedad disminuye con el aumento de temperatura.
8. Las moléculas de agua en el estado sólido forman una red tridimensional en la que cada átomo de oxígeno está unido por enlaces covalentes a dos átomos de hidrógeno, así como a otros dos átomos de hidrógeno por enlaces o puentes de hidrógeno. Esta estructura única explica por qué el hielo es menos denso que el agua líquida, propiedad que permite la sobrevivencia de los seres vivos bajo el hielo en estanques y lagos en los climas fríos.
9. El agua es también la sustancia más apta desde el punto de vista ecológico gracias a su alto calor específico, otra propiedad que le imparten los fuertes enlaces de hidrógeno. Los grandes depósitos de agua tienen la capacidad de moderar el clima del planeta al absorber y generar cantidades sustanciales de calor con sólo pequeños cambios en su temperatura.
10. Todos los sólidos son cristalinos (con una estructura regular de átomos, iones o moléculas) o amorfos (sin una estructura regular). El vidrio es un ejemplo de un sólido amorfo.
11. La unidad estructural básica de un sólido cristalino es la celda unitaria, la cual se repite para formar un retículo cristalino tridimensional. La difracción de rayos X ha dado mucha información para conocer las estructuras de los cristales.
12. Los cuatro tipos de cristales y las fuerzas que mantienen unidas a sus partículas son: cristales iónicos, unidos por enlaces iónicos; cristales covalentes unidos por enlaces covalentes; cristales moleculares, unidos por fuerzas de van der Waals y/o enlaces de hidrógeno, y cristales metálicos, unidos por enlaces metálicos.
13. Un líquido contenido en un recipiente cerrado establece un equilibrio dinámico entre la evaporación y la condensación. En estas condiciones la presión del vapor sobre el líquido es la presión de vapor de equilibrio, conocida simplemente como "presión de vapor".

14. En el punto de ebullición, la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa. El calor molar de vaporización de un líquido, es decir, la energía necesaria para evaporar un mol del líquido, se puede determinar al medir la presión de vapor del líquido en función de la temperatura y con la ecuación de Clausius–Clapeyron [ecuación (11.2)]. El calor molar de fusión de un sólido es la energía necesaria para fundir un mol del sólido.
15. Para cada sustancia hay una temperatura, denominada temperatura crítica, por arriba de la cual no es posible licuar su fase gaseosa.
16. Las relaciones entre las fases de una sola sustancia se representan por medio de un diagrama de fases, donde cada región representa una fase pura y los límites entre las regiones muestran las temperaturas y presiones a las cuales dos fases están en equilibrio. En el punto triple, las tres fases están en equilibrio.

Palabras clave

Adhesión, p. 425
Calor molar de fusión (ΔH_{fus}), p. 451
Calor molar de sublimación (ΔH_{sub}), p. 452
Calor molar de vaporización (ΔH_{vap}), p. 446
Cambios de fase, p. 442
Celda unitaria, p. 429
Cohesión, p. 425
Condensación, p. 446
Deposición, p. 452
Diagrama de fases, p. 453
Difracción de rayos X, p. 435
Dipolo inducido, p. 420
Empaquetamiento compacto, p. 432
Enlace de hidrógeno, p. 422
Equilibrio dinámico, p. 446
Evaporación, p. 443
Fase, p. 418
Fuerzas de dispersión, p. 421
Fuerzas de van der Waals, p. 419
Fuerzas dipolo-dipolo, p. 419
Fuerzas intermoleculares, p. 419
Fuerzas intramoleculares, p. 419
Fuerzas ion-dipolo, p. 420
Número de coordinación, p. 431
Presión crítica (P_c), p. 449
Presión de vapor de equilibrio, p. 446
Punto de congelación, p. 450
Punto de ebullición, p. 448
Punto de fusión, p. 450
Punto triple, p. 454
Sobreenfriamiento, p. 452
Sólido amorfo, p. 442
Sólido cristalino, p. 429
Sublimación, p. 452
Temperatura crítica (T_c), p. 449
Tensión superficial, p. 425
Vaporización, p. 443
Vidrio, p. 442
Viscosidad, p. 425

Preguntas y problemas

Fuerzas intermoleculares

Preguntas de repaso

11.1 Proponga un ejemplo para cada tipo de fuerzas intermoleculares. *a)* interacción dipolo-dipolo, *b)* interacción dipolo-dipolo inducido, *c)* interacción ion-dipolo, *d)* fuerzas de dispersión, *e)* fuerzas de van der Waals.

11.2 Explique el término “grado de polarización”. ¿Qué clase de moléculas tienden a ser muy polarizables? ¿Qué relación existe entre el grado de polarización y las fuerzas intermoleculares?

11.3 Explique la diferencia entre un momento dipolar temporal y un momento dipolar permanente.

11.4 Mencione alguna evidencia de que todos los átomos y moléculas ejercen entre sí fuerzas de atracción.

11.5 ¿Qué propiedades físicas se deberían considerar al comparar la intensidad de las fuerzas intermoleculares en los sólidos y líquidos?

11.6 ¿Cuáles elementos pueden participar en los enlaces de hidrógeno? ¿Por qué el hidrógeno es único en este tipo de interacción?

Problemas

11.7 Los compuestos Br_2 y ICl tienen el mismo número de electrones, pero el Br_2 se funde a −7.2°C y el ICl se funde a 27.2°C. ¿Por qué?

11.8 Si usted viviera en Alaska, ¿cuál de los siguientes gases naturales almacenaría en un tanque a la intemperie durante el invierno: metano (CH_4), propano (C_3H_8) o butano (C_4H_{10})? Justifique su elección.

11.9 Los compuestos binarios de hidrógeno de los elementos del grupo 4A y sus puntos de ebullición son: CH_4, −162°C; SiH_4, −112°C; GeH_4, −88°C, y SnH_4, −52°C. Explique el incremento en los puntos de ebullición del CH_4 al SnH_4.

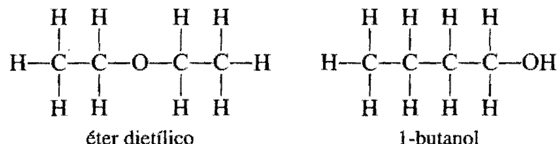
11.10 Mencione los tipos de fuerzas intermoleculares que hay entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a)* benceno (C_6H_6), *b)* CH_3Cl, *c)* PF_3, *d)* NaCl, *e)* CS_2.

11.11 El amoniaco es al mismo tiempo donador y aceptor de hidrógeno en la formación de enlaces de hidrógeno. Dibuje un diagrama que muestre los enlaces de hidrógeno de una molécula de amoniaco con otras dos moléculas de amoniaco.

11.12 ¿Cuáles de las especies siguientes son capaces de unirse entre sí por medio de enlaces de hidrógeno? *a)* C_2H_6, *b)* HI, *c)* KF, *d)* BeH_2, *e)* CH_3COOH.

11.13 Organice los siguientes compuestos en orden creciente según su punto de ebullición: RbF, CO_2, CH_3OH, CH_3Br. Justifique su elección.

11.14 El éter dietílico tiene un punto de ebullición de 34.5°C, y el 1-butanol tiene un punto de ebullición de 117°C:



Los dos compuestos tienen el mismo tipo y número de átomos. Explique por qué son distintos sus puntos de ebullición.

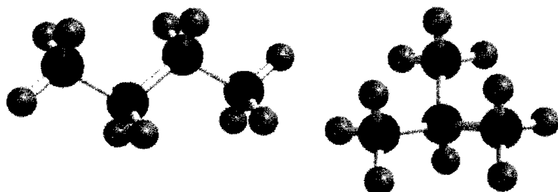
11.15 ¿De cuál miembro de cada uno de los siguientes pares de sustancias se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) O_2 y Cl_2, *b*) SO_2 y CO_2, *c*) HF y HI.

11.16 ¿De cuál sustancia de cada uno de los siguientes pares se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) Ne o Xe, *b*) CO_2 o CS_2, *c*) CH_4 o Cl_2, *d*) F_2 o LiF, *e*) NH_3 o PH_3. Explique su elección.

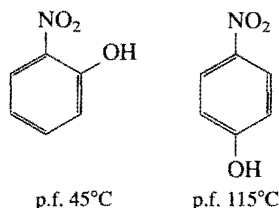
11.17 Explique, en función de las fuerzas intermoleculares, por qué *a*) el NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4, y *b*) el KCl tiene un punto de fusión mayor que el del I_2.

11.18 ¿Qué tipo de fuerzas de atracción se deben superar para *a*) fundir el hielo, *b*) hervir el bromo molecular, *c*) fundir el yodo sólido, y *d*) disociar el F_2 en átomos de F?

11.19 Los siguientes compuestos tienen las mismas fórmulas moleculares (C_4H_{10}). ¿Cuál compuesto tendría el punto de ebullición más alto?



11.20 Explique a qué se debe la diferencia en los puntos de fusión de los compuestos siguientes:



(*Sugerencia*: sólo uno de los dos puede formar enlaces de hidrógeno intramoleculares.)

Propiedades de los líquidos

Preguntas de repaso

11.21 ¿Por qué los líquidos, a diferencia de los gases, son prácticamente incompresibles?

11.22 ¿Qué es la tensión superficial? ¿Qué relación existe entre esta propiedad y las fuerzas intermoleculares?

11.23 A pesar de que el acero inoxidable es mucho más denso que el agua, una navaja de afeitar de acero inoxidable puede flotar en el agua. ¿Por qué?

11.24 Utilice el agua y el mercurio como ejemplos para explicar la adhesión y la cohesión.

11.25 Un vaso se puede llenar con agua justo por encima del borde. ¿Por qué el agua no se derrama?

11.26 Dibuje diagramas que muestren la acción capilar de *a*) el agua y *b*) el mercurio en tres tubos de diferente radio.

11.27 ¿Qué es la viscosidad? ¿Cuál es la relación entre las fuerzas intermoleculares y la viscosidad?

11.28 ¿Por qué la viscosidad de un líquido disminuye con el aumento en su temperatura?

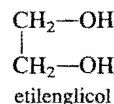
11.29 ¿Por qué el hielo es menos denso que el agua?

11.30 Las tuberías de agua que están a la intemperie se tienen que drenar o aislar durante el invierno en los climas fríos. ¿Por qué?

Problemas

11.31 ¿Cuál de los siguientes líquidos tiene mayor tensión superficial: etanol (C_2H_5OH) o éter dimetílico (CH_3OCH_3)?

11.32 ¿Cuál es la viscosidad del etilenglicol respecto del etanol y glicerol? (Véase la tabla 11.3.)



Estructura cristalina

Preguntas de repaso

11.33 Defina los términos siguientes: sólido cristalino, punto reticular, celda unitaria, número de coordinación, empaquetamiento compacto.

11.34 Describa la geometría de las siguientes celdas cúbicas: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras. ¿Cuál de estas estructuras daría la densidad más alta para el mismo tipo de átomos? ¿Cuál daría la densidad más baja?

11.35 Clasifique los estados sólidos en función de los tipos de cristales de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica. Prediga la tendencia en sus puntos de fusión y de ebullición.

11.36 Los puntos de fusión de los óxidos de los elementos del tercer periodo están entre paréntesis: Na_2O (1 275°C), MgO (2 800°C), Al_2O_3 (2 045°C), SiO_2 (1 610°C), P_4O_{10} (580°C), SO_3 (16.8°C), Cl_2O_7 (−91.5°C). Clasifique estos sólidos según los tipos de cristales que forman.

Problemas

11.37 ¿Cuál es el número de coordinación de cada esfera de *a*) una celda cúbica simple, *b*) una celda cúbica centrada en el cuerpo y *c*) una celda cúbica centrada en las caras? Suponga que todas las esferas son iguales.

11.38 Calcule el número de esferas que se encontrarían en los puntos reticulares de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Suponga que todas las esferas son iguales.

11.39 El hierro metálico cristaliza en una red cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es 287 pm. La densidad del hierro es 7.87 g/cm^3. ¿Cuántos átomos de hierro hay en una celda unitaria?

11.40 El bario metálico cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Ba sólo están en los puntos reticulares). La longitud de la arista de la celda unitaria es de 502

pm, y la densidad del metal es 3.50 g/cm^3. Con esta información, calcule el número de Avogadro. [*Sugerencia*: primero calcule el volumen (en cm^3) que ocupa 1 mol de átomos de Ba en las celdas unitarias. Luego calcule el volumen (en cm^3) que ocupa un átomo de Ba en la celda unitaria. Suponga que los átomos de Ba ocupan el 68% de la celda unitaria.]

11.41 El vanadio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de V ocupan sólo los puntos reticulares). ¿Cuántos átomos de V hay en una celda unitaria?

11.42 El europio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Eu ocupan sólo los puntos reticulares). La densidad del Eu es 5.26 g/cm^3. Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria, en pm.

11.43 El silicio cristalino tiene una estructura cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es 543 pm. La densidad del sólido es 2.33 g/cm^3. Calcule el número de átomos de Si en cada celda unitaria.

11.44 Una celda cúbica centrada en las caras contiene 8 átomos X en las esquinas de la celda y 6 átomos Y en las caras. ¿Cuál es la fórmula empírica del sólido?

Difracción de rayos X por los cristales

Preguntas de repaso

11.45 Defina la difracción de rayos X. ¿Cuáles son las longitudes de onda características (en nanómetros) de los rayos X? (Véase la figura 7.4.)

11.46 Escriba la ecuación de Bragg. Defina cada término y describa cómo se puede emplear esta ecuación para medir las distancias interatómicas.

Problemas

11.47 Cuando los rayos X de 0.090 nm de longitud de onda son difractados por un cristal metálico, el ángulo de difracción de primer orden ($n = 1$) que se mide es de 15.2°. ¿Cuál es la distancia (en pm) entre los planos de átomos que difractan?

11.48 La distancia entre los planos de un cristal de NaCl es 282 pm. Los rayos X son difractados de estos planos a un ángulo de 23.0°. Considere que $n = 1$ y calcule, en nm, la longitud de onda de los rayos X.

Tipos de cristales

Preguntas de repaso

11.49 Describa y dé ejemplos de los siguientes tipos de cristales: *a*) iónicos, *b*) covalentes, *c*) moleculares y *d*) metálicos.

11.50 Un sólido es duro, quebradizo y no conduce electricidad. Su forma fundida (la forma líquida de la sustancia) y una disolución acuosa que contenga a la sustancia conducen la electricidad. Clasifique al sólido.

11.51 Un sólido es suave y tiene un punto de fusión bajo (menos de 100°C). El sólido, su forma líquida y una disolución acuosa que contiene a esta sustancia, son todos no conductores de la electricidad. Clasifique al sólido.

11.52 Un sólido es muy duro y tiene un punto de fusión alto. Ni el sólido ni su forma líquida conducen electricidad. Clasifique al sólido.

11.53 ¿Por qué los metales son buenos conductores de calor y de electricidad? ¿Por qué la capacidad del metal de conducir electricidad disminuye al aumentar su temperatura?

11.54 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son sólidos moleculares y cuáles son sólidos covalentes? Se_8, HBr, Si, CO_2, C, P_4O_6, SiH_4

Problemas

11.55 Clasifique el estado sólido de las siguientes sustancias como cristales iónicos, cristales covalentes, cristales moleculares o cristales metálicos: *a*) CO_2, *b*) B_{12}, *c*) S_8, *d*) KBr, *e*) Mg, *f*) SiO_2, *g*) LiCl, *h*) Cr.

11.56 Explique por qué el diamante es más duro que el grafito. ¿Por qué el grafito es un conductor de electricidad, pero no así el diamante?

Sólidos amorfos

Preguntas de repaso

11.57 ¿Qué es un sólido amorfo? ¿En qué se diferencia de un sólido cristalino?

11.58 Defina qué es el vidrio. ¿Cuál es su componente principal? Nombre tres tipos de vidrio.

Cambios de fase

Preguntas de repaso

11.59 ¿Qué es un cambio de fase? Mencione todos los posibles cambios que se pueden dar entre las fases de vapor, líquida y sólida de una sustancia.

11.60 ¿Qué es la presión de vapor de equilibrio de un líquido? ¿Cómo se mide y cómo cambia con la temperatura?

11.61 Utilice cualquiera de los cambios de fase para explicar lo que significa equilibrio dinámico.

11.62 Defina los siguientes términos: *a*) calor molar de vaporización, *b*) calor molar de fusión, *c*) calor molar de sublimación. ¿Cuáles son sus unidades?

11.63 ¿Cuál es la relación entre el calor molar de sublimación y los calores molares de vaporización y de fusión? ¿En qué ley se basan estas relaciones?

11.64 ¿Qué se infiere acerca de las fuerzas intermoleculares en un líquido a partir de su calor molar de vaporización?

11.65 Entre mayor sea el calor molar de vaporización de un líquido, mayor será su presión de vapor. ¿Este enunciado es falso o verdadero?

11.66 Defina el punto de ebullición. ¿Cómo depende el punto de ebullición de un líquido de la presión externa? Consulte la tabla 5.3 y explique cuál es el punto de ebullición del agua cuando la presión externa es de 187.5 mm de Hg.

11.67 Conforme un líquido se calienta a presión constante, su temperatura aumenta. Esta tendencia continúa hasta que se alcanza el punto de ebullición del líquido y ya no es posible aumentar más la temperatura del líquido. Explique este proceso.

11.68 ¿Qué es la temperatura crítica? ¿Qué importancia tiene en la licuefacción de los gases?

11.69 ¿Qué relación existe entre las fuerzas intermoleculares de un líquido y el punto de ebullición del líquido y su tempera-

tura crítica? ¿Por qué la temperatura crítica del agua es mayor que la de la mayoría de otras sustancias?

11.70 ¿Cómo varían los puntos de ebullición y fusión del agua y del tetracloruro de carbono con la presión? Explique cualquier diferencia en el comportamiento de estas dos sustancias.

11.71 ¿Por qué al dióxido de carbono sólido se le denomina hielo seco?

11.72 ¿Cuáles de las siguientes propiedades influyen en la presión de vapor de un líquido en un recipiente cerrado? *a*) el volumen sobre el líquido, *b*) la cantidad de líquido presente, *c*) la temperatura, *d*) las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del líquido.

11.73 Consulte la figura 11.35 y determine los puntos de ebullición del éter dietílico, agua y mercurio a 0.5 atm.

11.74 La ropa húmeda se seca más rápido en un día caliente y seco que un día caliente, pero húmedo. ¿Por qué?

11.75 ¿En cuál de las siguientes transiciones de fase se genera más calor? *a*) 1 mol de vapor de agua a 1 mol de agua a 100°C, o *b*) 1 mol de agua a 1 mol de hielo a 0°C.

11.76 Con un mechero de Bunsen se calienta agua hasta la ebullición en un vaso de precipitados. ¿Si se añade otro mechero aumentaría el punto de ebullición del agua? Explique.

Problemas

11.77 Calcule la cantidad de calor (en kJ) necesaria para convertir 74.6 g de agua en vapor a 100°C.

11.78 ¿Cuánto calor (en kJ) se necesitaría para convertir 866 g de hielo a −10°C en vapor a 126°C? (Los calores específicos del hielo y del vapor son 2.03 J/g · °C y 1.99 J/g · °C, respectivamente.)

11.79 ¿Cómo influye en la velocidad de evaporación de un líquido: *a*) la temperatura, *b*) el área superficial de un líquido expuesto al aire, *c*) las fuerzas intermoleculares?

11.80 Los calores molares de fusión y sublimación del yodo molecular son 15.27 kJ/mol, y 62.30 kJ/mol, respectivamente. Calcule el calor molar de vaporización del yodo líquido.

11.81 Los siguientes compuestos, ordenados de acuerdo con sus puntos de ebullición, son líquidos a −10°C: butano, −0.5°C; etanol, 78.3°C; tolueno, 110.6°C. A −10°C, ¿cuál de estos líquidos se esperaría que tuviera la presión de vapor más alta? ¿Cuál la más baja? Explique.

11.82 El café secado por congelación se prepara congelando la infusión de café y eliminando el hielo con una bomba de vacío. Describa los cambios de fase que suceden durante estos procesos.

11.83 Un estudiante cuelga ropa húmeda a la intemperie en un día de invierno que está a una temperatura de −15°C. Unas horas después, la ropa está casi seca. Describa los cambios de fase que suceden en este proceso de secado.

11.84 El vapor de agua a 100°C produce quemaduras más serias que el agua a la misma temperatura. ¿Por qué?

11.85 A continuación se muestran varias mediciones de presión de vapor para el mercurio a distintas temperaturas. Determine por medio de un gráfico el calor molar de vaporización del mercurio.

t (°C)	200	250	300	320	340
P (mmHg)	17.3	74.4	246.8	376.3	557.9

11.86 La presión de vapor del benceno, C_6H_6, es 40.1 mmHg a 7.6°C. ¿Cuál es su presión de vapor a 60.6°C? El calor molar de vaporización del benceno es 31.0 kJ/mol.

11.87 La presión de vapor del líquido X es más baja que la del líquido Y a 20°C, pero mayor a 60°C. ¿Qué se podría inferir acerca de la magnitud relativa de los calores molares de vaporización de los líquidos X y Y?

11.88 Estime el calor molar de vaporización de un líquido cuya presión de vapor se duplica cuando la temperatura se eleva de 85 a 95°C.

Diagramas de fases

Preguntas de repaso

11.89 ¿Qué es un diagrama de fases? ¿Qué información útil se obtiene del análisis de este diagrama?

11.90 Explique en qué difiere el diagrama de fases del agua del de la mayoría de las sustancias. ¿Qué propiedad del agua determina la diferencia?

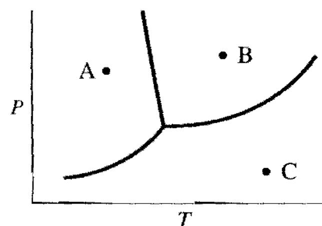
Problemas

11.91 Las navajas de los patines de hielo son muy delgadas, de tal forma que la presión que ejerce un patinador sobre el hielo puede ser considerable. Explique por qué este hecho permite a una persona patinar sobre hielo.

11.92 Un trozo de alambre se extiende sobre un bloque de hielo. Los extremos del alambre se colocan sobre los bordes del hielo y en cada uno se ata un objeto pesado. Poco a poco el hielo que está debajo del alambre se derrite, de tal manera que éste penetra lentamente al bloque de hielo. Al mismo tiempo, el agua que está sobre el alambre se vuelve a congelar. Explique los cambios de fase que acompañan a este fenómeno.

11.93 Los puntos de ebullición y de congelación del dióxido de azufre son −10°C y −72.7°C (a 1 atm), respectivamente. El punto triple es −75.5°C y 1.65 × 10^{-3} atm, y su punto crítico está a 157°C y 78 atm. Con esta información dibuje un esquema del diagrama de fases del SO_2.

11.94 Al final de este problema se muestra un diagrama de fases del agua. Marque las regiones y prediga qué sucederá si: *a*) a partir de A, la temperatura se eleva a presión constante, *b*) a partir de C, la temperatura se reduce a presión constante, y *c*) a partir de B, la presión se reduce a temperatura constante.



Problemas complementarios

11.95 Nombre los tipos de fuerzas de atracción que se deben vencer para que: *a*) el amoniaco líquido hierva, *b*) el fósforo

sólido (P_4) se funda, *c*) el CsI se disuelva en HF líquido, y *d*) el potasio metálico se funda.

11.96 ¿Cuál de las siguientes propiedades indica que las fuerzas intermoleculares de un líquido son fuertes? *a*) tensión superficial muy baja, *b*) temperatura crítica muy baja, *c*) punto de ebullición muy bajo y *d*) presión de vapor muy baja.

11.97 A –35°C, el HI líquido tiene una presión de vapor mayor que el HF líquido. Explique por qué.

11.98 Analice las siguientes propiedades del elemento boro y clasifíquelo como uno de los sólidos cristalinos descritos en la sección 11.6: punto de fusión alto (2 300°C), mal conductor de calor y electricidad, insoluble en agua, una sustancia muy dura.

11.99 Observe la figura 11.41 y determine la fase estable del CO_2 a: *a*) 4 atm y –60°C y *b*) 0.5 atm y –20°C.

11.100 ¿Cuál de las siguientes sustancias es más polarizable? CH_4, H_2, CCl_4, SF_6, H_2S.

11.101 Un extintor de CO_2 se coloca en el exterior de un edificio en Massachusetts. Durante los meses de invierno, se puede escuchar un sonido de chapoteo cuando el extintor se sacude levemente. En el verano no se escucha ese sonido cuando se sacude el extintor. Explique este fenómeno. Suponga que el extintor no tiene fugas y que no se ha utilizado.

11.102 ¿Cuál es la presión de vapor del mercurio en su punto de ebullición normal (357°C)?

11.103 Un matraz con agua se conecta a una bomba de vacío. Cuando la bomba se enciende, el agua comienza a hervir. Minutos después, la misma agua se empieza a congelar. Al poco tiempo, el hielo desaparece. Explique lo que sucede en cada etapa.

11.104 La línea límite de líquido-vapor en el diagrama de fases de cualquier sustancia siempre se detiene bruscamente en un cierto punto. ¿Por qué?

11.105 La distancia interiónica de varios cristales de halogenuros de álcali son:

NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
282 pm	299 pm	324 pm	315 pm	330 pm	353 pm

Trace un gráfico de la energía reticular en función del inverso de la distancia interiónica. ¿Cómo explicaría el gráfico obtenido en función de la dependencia de la energía reticular de la distancia de separación entre los iones? ¿Qué ley gobierna esta interacción? (Véase la tabla 9.1 para las energías reticulares.)

11.106 ¿Cuál de los dos compuestos siguientes tiene mayor densidad: el SiO_2 cristalino o el SiO_2 amorfo? ¿Por qué?

11.107 Una estudiante recibe cuatro muestras de sólidos W, X, Y y Z. Todos tienen un brillo metálico. Se le informa que los sólidos pueden ser oro, sulfuro de plomo, mica (que es el cuarzo o SiO_2) y yodo. Los resultados de sus investigaciones son: *a*) W es un buen conductor eléctrico; X, Y y Z son malos conductores eléctricos. *b*) Cuando los sólidos se golpean con un martillo, W se aplana, X se parte en fragmentos, Y se convierte en polvo y Z no se modifica. *c*) Cuando los sólidos se calientan con un mechero de Bunsen, Y se funde con un poco de sublimación, pero X, W y Z no se funden. *d*) Al tratarlos con HNO_3 6 *M*, X se disuelve; no hay efecto en W, Y o Z. Con estos resultados identifique a cada uno de los sólidos.

11.108 ¿Cuáles de los siguientes enunciados son falsos? *a*) Las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas son mayores si éstas sólo poseen momentos dipolares temporales. *b*) Todos los compuestos que contienen átomos de hidrógeno pueden participar en la formación de enlaces de hidrógeno. *c*) Las fuerzas de dispersión existen en todos los átomos, moléculas e iones. *d*) La magnitud de la interacción ion-dipolo inducido sólo depende de la carga del ion.

11.109 El siguiente diagrama muestra una tetera con agua que hierve en una estufa. Identifique las fases en las regiones A y B.



11.110 El polo sur de Marte está cubierto con hielo seco que sólo en parte se sublima durante el verano. El vapor de CO_2 se vuelve a condensar en el invierno cuando la temperatura baja a 150 K. Dado que el calor de sublimación del CO_2 es 25.9 kJ/mol, calcule la presión atmosférica en la superficie de Marte. [*Sugerencia*: utilice la figura 11.41 para determinar la temperatura normal de sublimación del hielo seco y la ecuación (11.5), que también se aplica a las sublimaciones.]

11.111 Las propiedades de los gases, líquidos y sólidos difieren en varios aspectos. ¿Cómo utilizaría la teoría cinética molecular (véase la sección 5.7) para explicar las siguientes observaciones? *a*) La facilidad de compresibilidad disminuye de gas a líquido a sólido. *b*) Los sólidos mantienen una forma definida, pero los gases y los líquidos no. *c*) Para la mayor parte de las sustancias, el volumen de una cantidad dada de material aumenta cuando cambia de sólido a líquido y a gas.

11.112 Seleccione la sustancia de cada uno de los siguientes pares que tiene el punto de ebullición más alto. En cada caso, identifique las principales fuerzas intermoleculares implicadas y explique su elección. *a*) K_2S o $(CH_3)_3N$, *b*) Br_2 o $CH_3CH_2CH_2CH_3$

11.113 Explique por qué una pequeña gota de aceite en agua adopta una forma esférica. (*Sugerencia*: el aceite está formado de moléculas no polares, que tienden a evitar el contacto con el agua.)

11.114 En las mismas condiciones de temperatura y densidad, ¿cuál de los siguientes gases se comportará en forma menos ideal: CH_4, SO_2? Explique su elección.

11.115 Los fluoruros de los elementos del segundo periodo y sus puntos de ebullición son: LiF, 845°C; BeF_2, 800°C; BF_3, −126.7°C; CF_4, −184°C; NF_3, −206.6°C; OF_2, −223.8°C; F_2, −219.6°C. Clasifique las fuerzas intermoleculares presentes en cada compuesto.

11.116 La entalpía estándar de formación del yodo molecular gaseoso es 62.4 kJ/mol. Con esta información calcule el calor molar de vaporización del yodo molecular a 25°C.

11.117 La distancia entre el Li^+ y el Cl^- es de 257 pm en el LiCl sólido y 203 pm en una unidad de LiCl en la fase gaseosa. Explique a qué se deben las diferencias en las longitudes de los enlaces.

11.118 El calor de hidratación, es decir, el cambio de calor generado cuando los iones se hidratan en disolución, se debe en gran parte a las interacciones ion-dipolo. Los calores de hidratación de los iones de metales alcalinos son: Li^+, −520 kJ/mol; Na^+, −405 kJ/mol; K^+, −321 kJ/mol. Explique la tendencia de estos valores.

11.119 Si el agua fuera una molécula lineal, *a*) ¿seguiría siendo polar?, y *b*) ¿las moléculas de agua formarían puentes de hidrógeno entre ellas?

11.120 Calcule el $\Delta H°$ para los siguientes procesos a 25°C: *a*) $Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g)$ y *b*) $Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g)$. Analice las magnitudes relativas de estos valores de $\Delta H°$ en función de las fuerzas implicadas en cada caso. {*Sugerencia*: véase la tabla 9.4 y tome en cuenta que $\Delta H_f°[Br_2(g)] = 30.7$ kJ/mol.}

11.121 ¿De cuál líquido se esperaría que tuviera mayor viscosidad: el agua o el éter dietílico? La estructura del éter dietílico se muestra en el problema 11.14.

11.122 Un vaso de precipitados con agua se coloca en un recipiente cerrado. Diga cuál es el efecto en la presión de vapor del agua cuando *a*) su temperatura se reduce, *b*) el volumen del recipiente se duplica, *c*) se agrega más agua al vaso.

11.123 El ozono (O_3) es un agente oxidante fuerte capaz de oxidar a todos los metales comunes, con excepción del oro y el platino. Una prueba conveniente para el ozono se basa en su acción sobre el mercurio. Cuando éste se expone al ozono, se torna opaco y se adhiere al tubo de vidrio (en lugar de fluir libremente sobre él). Escriba la ecuación balanceada de la reacción. ¿Qué propiedad del mercurio se altera por su interacción con el ozono?

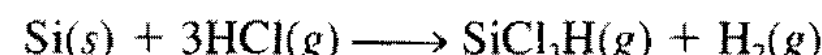
11.124 Una muestra de piedra caliza ($CaCO_3$) se calienta en un recipiente cerrado hasta su descomposición parcial. Escriba una ecuación para la reacción y establezca cuántas fases están presentes.

11.125 El silicio que se utiliza en los componentes de las computadoras debe tener un nivel de impureza inferior a 10^{-9} (es decir, menos de un átomo de impureza por cada 10^9 átomos de Si). El silicio se prepara por reducción de cuarzo (SiO_2) con coque (una forma de carbono formada por la destilación destructiva de carbón) a unos 2 000°C:



$$SiO_2(s) + 2C(s) \longrightarrow Si(l) + 2CO(g)$$

A continuación, el silicio sólido se separa de otras impurezas sólidas por tratamiento con cloruro de hidrógeno a 350°C para formar triclorosilano gaseoso ($SiCl_3H$):



$$Si(s) + 3HCl(g) \longrightarrow SiCl_3H(g) + H_2(g)$$

Por último, el Si ultrapuro se puede obtener al invertir la reacción anterior a 1 000°C:



$$SiCl_3H(g) + H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 3HCl(g)$$

a) El triclorosilano tiene una presión de vapor de 0.258 atm a −2°C. ¿Cuál es su punto normal de ebullición? ¿El punto de ebullición del triclorosilano es congruente con el tipo de fuerzas intermoleculares que existen entre sus moléculas? (El calor molar de vaporización del triclorosilano es 28.8 kJ/mol.) *b*) ¿Qué tipos de cristales forman el Si y el SiO_2? *c*) El silicio tiene la estructura cristalina del diamante (véase la figura 11.28). Cada celda cúbica unitaria (longitud de la arista a = 543 pm) contiene ocho átomos de Si. Si en una muestra de silicio puro hay 1.0×10^{13} átomos de boro por centímetro cúbico, ¿cuántos átomos de Si existen por cada átomo de B en la muestra? ¿Esta muestra satisface los requerimientos de pureza de 10^{-9} para el silicio grado electrónico?

11.126 El carbono y el silicio pertenecen al grupo 4A de la tabla periódica y tienen la misma configuración electrónica de valencia (ns^2np^2). ¿Por qué el dióxido de silicio (SiO_2) tiene un punto de fusión más alto que el dióxido de carbono (CO_2)?

11.127 Una olla de presión es un recipiente sellado que permite que el vapor de agua escape cuando excede una presión predeterminada. ¿Cómo reduce este aparato el tiempo necesario para cocinar?

11.128 Una muestra de agua de 1.20 g se inyecta en un matraz al vacío con capacidad de 5.00 L a 65°C. ¿Qué porcentaje de agua se evapora cuando el sistema alcanza el equilibrio? Suponga un comportamiento ideal del vapor de agua y desprecie el volumen del agua líquida. La presión de vapor de agua a 65°C es 187.5 mmHg.

11.129 ¿Qué ventajas tiene cocinar el brócoli con vapor en lugar de hervirlo en agua?

11.130 Una medida cuantitativa de la eficiencia con que se empacan las esferas en las celdas unitarias se denomina *eficiencia de empaquetamiento*, que es el porcentaje del espacio de la celda ocupado por las esferas. Calcule las eficiencias de empaquetamiento de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. (*Sugerencia*: consulte la figura 11.22 y utilice la relación $\frac{4}{3}\pi r^3$ para el volumen de una esfera, donde r es el radio de la esfera.)

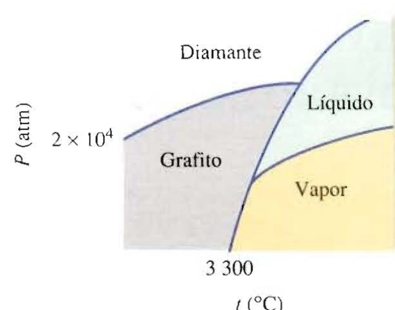
11.131 Dé una explicación para cada uno de los siguientes fenómenos: *a*) El argón sólido (p.f. −189.2°C; p.e. −185.7°C) se puede preparar al sumergir un matraz que contiene gas argón en nitrógeno líquido (p.e. −195.8°C) hasta que se licua y el matraz se conecta luego a una bomba de vacío. *b*) El punto de fusión del ciclohexano (C_6H_{12}) aumenta con el incremento de la presión ejercida sobre el ciclohexano sólido. *c*) Ciertas nubes que están a gran altura contienen gotas de agua a −10°C. *d*) Cuando un trozo de hielo seco se agrega a un vaso de precipitados con agua se forma niebla encima del agua.



11.132 El argón cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras a 40 K. Dado que el radio atómico del argón es 191 pm, calcule la densidad del argón sólido.

11.133 Una maestra de química lleva a cabo una misteriosa demostración. Momentos antes de que los estudiantes entren al salón de clases, hierve agua en un matraz Erlenmeyer. Luego retira el matraz de la llama y lo cubre con un tapón de hule. Cuando la clase ya ha comenzado, muestra el matraz a los estudiantes y les anuncia que puede hacer hervir al agua simplemente frotando un cubo de hielo en las paredes externas del matraz. Para sorpresa de todos, el truco funcionó. Dé una explicación para este fenómeno.

11.134 Dado el siguiente diagrama de fases del carbono, conteste las siguientes preguntas: *a*) ¿Cuántos puntos triples hay y qué fases pueden coexistir en cada punto triple? *b*) ¿Cuál tiene la densidad más alta: el grafito o el diamante? *c*) El diamante sintético se puede hacer con grafito. Con el diagrama de fases, ¿cómo se fabricaría un diamante?



11.135 En ocasiones, los entrenadores de natación sugieren poner una gota de alcohol (etanol) en un oído tapado con agua para "sacar el agua del oído". Explique esta acción desde el punto de vista molecular.

11.136 Utilice el concepto de fuerzas intermoleculares para explicar por qué se alza el extremo de un bastón cuando uno levanta el mango.

Respuestas a los ejercicios

11.1 *a*) Fuerzas iónicas y de dispersión, *b*) fuerzas de dispersión, *c*) fuerzas de dispersión y dipolo-dipolo. **11.2** Sólo *c*). **11.3** 10.50 g/cm^3. **11.4** 315 pm. **11.5** Dos. **11.6** 361 pm. **11.7** 369 mmHg. **11.8** 173 kJ.



Tres rayos de luz blanca que pasan a través de un coloide de partículas de azufre en agua cambian a anaranjado, rosa y verde azulado.

CAPÍTULO 12

Propiedades físicas de las disoluciones

Introducción

La mayoría de las reacciones químicas ocurren, no entre sólidos, líquidos o gases puros, sino entre iones y moléculas disueltos en agua o en otros disolventes. En los capítulos 5 y 11 se estudiaron las propiedades de los gases, líquidos y sólidos. En este capítulo se examinarán las propiedades de las disoluciones, haciendo hincapié en el papel que tienen las fuerzas intermoleculares en la solubilidad y en otras propiedades físicas de las disoluciones.

12.1 Tipos de disoluciones

En la sección 4.1, se estableció que una disolución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. Debido a que esta definición no restringe, en modo alguno, la naturaleza de las sustancias involucradas, se distinguen seis tipos de disoluciones, dependiendo del estado físico original (sólido, líquido o gaseoso) de los componentes. En la tabla 12.1 se presentan ejemplos de cada uno de estos tipos.

En este capítulo se estudiarán las disoluciones que incluyen, por lo menos, un componente líquido, es decir, disoluciones gas-líquido, líquido-líquido y sólido-líquido. Quizá no sorprenda el hecho de que el disolvente líquido en la mayoría de las disoluciones que se estudiarán es agua.

Los químicos también diferencian las disoluciones por su capacidad para disolver un soluto. Una ***disolución saturada*** *contiene la máxima cantidad de un soluto que se disuelve en un disolvente en particular, a una temperatura específica.* Una ***disolución no saturada*** *contiene menor cantidad de soluto que la que es capaz de disolver.* Un tercer tipo, una ***disolución sobresaturada***, *contiene más soluto que el que puede haber en una disolución saturada.* Las disoluciones sobresaturadas no son muy estables. Con el tiempo, una parte del soluto se separa de la disolución sobresaturada en forma de cristales. La ***cristalización*** es *el proceso en el cual un soluto disuelto se separa de la disolución y forma cristales* (figura 12.1). Observe que tanto la precipitación como la cristalización

Tabla 12.1 Tipos de disoluciones

Componente 1	Componente 2	Estado de la disolución resultante	Ejemplos
Gas	Gas	Gas	Aire
Gas	Líquido	Líquido	Agua gaseosa (CO_2 en agua)
Gas	Sólido	Sólido	H_2 gaseoso en paladio
Líquido	Líquido	Líquido	Etanol en agua
Sólido	Líquido	Líquido	NaCl en agua
Sólido	Sólido	Sólido	Bronce (Cu/Zn), soldadura (Sn/Pb)

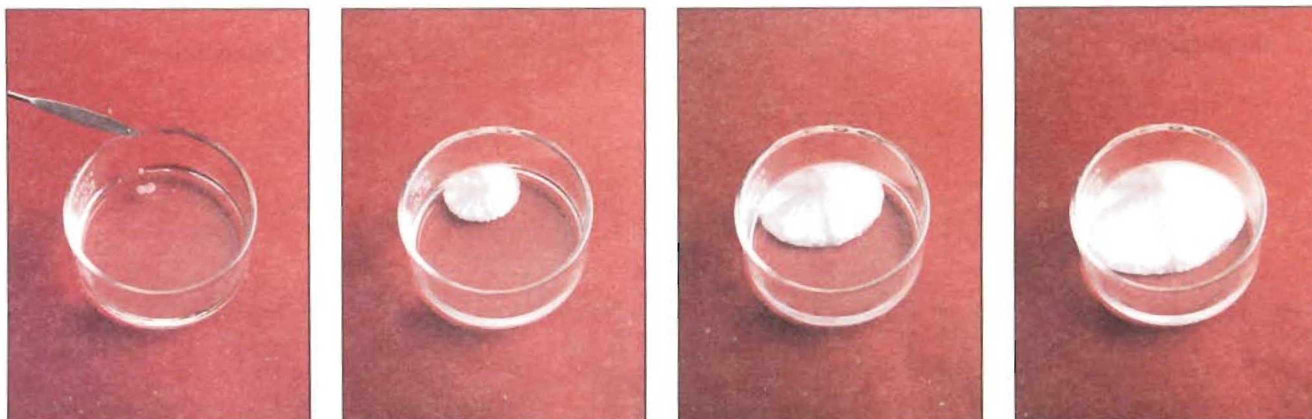


FIGURA 12.1 *En una disolución sobresaturada de acetato de sodio (izquierda), al agregar un pequeño cristal como semilla se forman rápidamente cristales de acetato de sodio.*

describen la separación de un exceso de la sustancia sólida a partir de la disolución sobresaturada. Sin embargo, los sólidos que se forman durante estos dos procesos tienen apariencia diferente. En general se piensa que los precipitados están formados por partículas pequeñas, mientras que los cristales pueden ser grandes y bien formados.

12.2 Una visión molecular del proceso de disolución

Las atracciones intermoleculares que mantienen juntas a las moléculas en líquidos y sólidos también tienen un papel importante en la formación de las disoluciones. Cuando una sustancia (el soluto) se disuelve en otra (el disolvente), las partículas del soluto se dispersan en el disolvente. Las partículas de soluto ocupan posiciones que estaban ocupadas por moléculas de disolvente. La facilidad con la que una partícula de soluto remplaza a una molécula de disolvente depende de la fuerza relativa de tres tipos de interacciones:

En la sección 6.6 se estudió el proceso de disolución desde un punto de vista macroscópico.

- interacción disolvente-disolvente
- interacción soluto-soluto
- interacción disolvente-soluto

Por simplificación, se entiende que el proceso de disolución se lleva a cabo en tres etapas diferentes (figura 12.2). La etapa 1 es la separación de las moléculas del disolvente y la etapa 2 implica la separación de las moléculas del soluto. Estas etapas requieren de energía para romper las fuerzas de atracción intermoleculares; como consecuencia, son endotérmicas. En la etapa 3 las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan. Este proceso puede ser exotérmico o endotérmico. El calor de disolución $\Delta H_{\text{disolución}}$ está dado por



Disolución de un compuesto covalente

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Esta ecuación es una aplicación de la ley de Hess.

Si la atracción soluto-disolvente es mayor que la atracción disolvente-disolvente y que la atracción soluto-soluto, el proceso de disolución será favorable o exotérmico ($\Delta H_{\text{disolución}} < 0$). Si la interacción soluto-disolvente es más débil que las interacciones disolvente-disolvente y soluto-soluto, el proceso de disolución será endotérmico ($\Delta H_{\text{disolución}} > 0$).

Resulta sorprendente el hecho de que un soluto pueda disolverse en un disolvente si la atracción entre sus propias moléculas es más fuerte que la atracción soluto-disolvente. El proceso de disolución, al igual que todos los procesos físicos y químicos, está regido

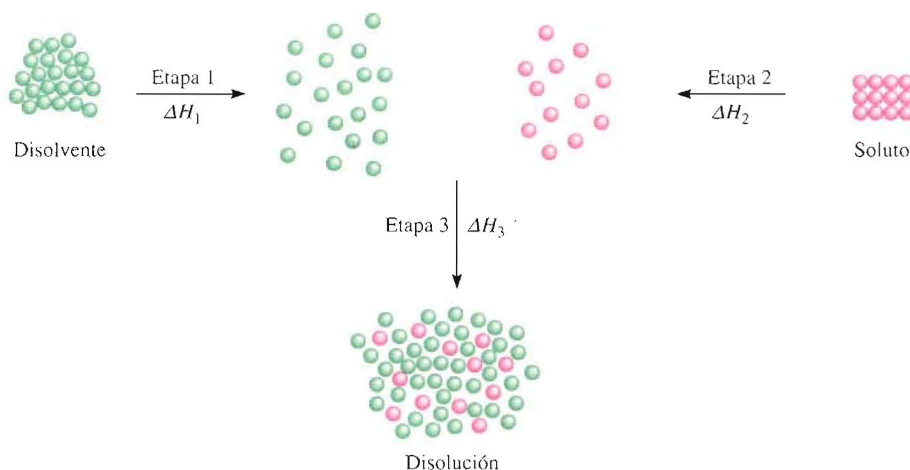
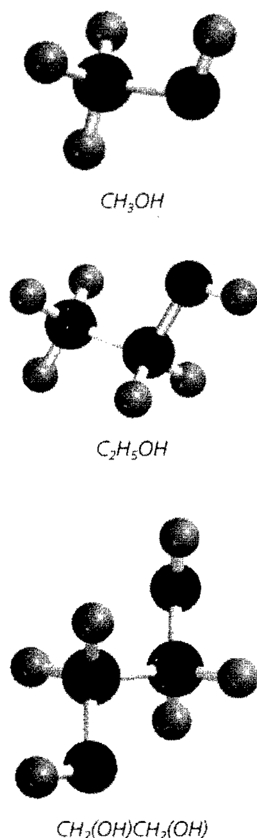
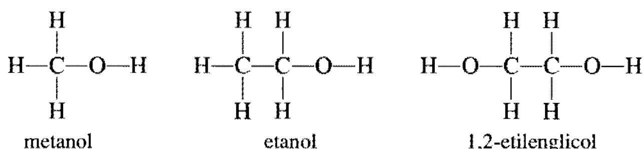


FIGURA 12.2 *Un enfoque molecular del proceso de disolución concebido en tres etapas: Primero se separan las moléculas del disolvente y del soluto (etapas 1 y 2). Después se mezclan las moléculas del disolvente y del soluto (etapa 3).*

por dos factores. Uno es el factor energético, que determina si un proceso de disolución es exotérmico o endotérmico. El segundo factor se refiere a la tendencia hacia el desorden inherente a todos los procesos naturales. Lo mismo que las cartas de una baraja se mezclan al barajarse, cuando se mezclan las moléculas de soluto y de disolvente para formar una disolución, hay un incremento de aleatoriedad, o desorden. En estado puro, el disolvente y el soluto poseen cierto grado de orden, que se caracteriza por la disposición más o menos regular de átomos, moléculas o iones en el espacio tridimensional. Gran parte de este orden se destruye cuando el soluto se disuelve en el disolvente (véase la figura 12.2). Por tanto, el proceso de disolución se ve acompañado por un aumento del desorden. Es este aumento en el desorden del sistema lo que favorece la solubilidad de una sustancia, incluso si el proceso de disolución es endotérmico.



La solubilidad es una medida de la cantidad de soluto que se disolverá en cierto disolvente a una temperatura específica. El dicho "lo semejante disuelve a lo semejante" es de gran ayuda para predecir la solubilidad de una sustancia en un determinado disolvente. Esta expresión significa que es probable que dos sustancias cuyas fuerzas intermoleculares son del mismo tipo y magnitud sean solubles entre sí. Por ejemplo, tanto el tetracloruro de carbono (CCl_4) como el benceno (C_6H_6) son líquidos no polares. Las únicas fuerzas intermoleculares presentes en estas sustancias son las fuerzas de dispersión (véase la sección 11.2). Cuando se mezclan estos dos líquidos, rápidamente se disuelven uno en otro, porque las fuerzas de atracción entre las moléculas de CCl_4 y de C_6H_6 son parecidas en magnitud a las fuerzas que se dan entre las moléculas de CCl_4 y entre las moléculas de C_6H_6. Se dice que dos líquidos son ***miscibles*** si *son completamente solubles entre sí en todas proporciones*. Los alcoholes, como el metanol, etanol y 1,2-etilenglicol son miscibles con agua porque forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua:



Las reglas que se muestran en la tabla 4.2 (página 109) permiten predecir la solubilidad en agua de un compuesto iónico en particular. Cuando el cloruro de sodio se disuelve en agua, los iones se estabilizan en disolución por la hidratación, que implica interacciones ion-dipolo. En general, es posible predecir que los compuestos iónicos serán mucho más solubles en disolventes polares, como agua, amoniaco líquido y fluoruro de hidrógeno líquido, que en disolventes no polares, como benceno y tetracloruro de carbono. Debido a que las moléculas de los disolventes no polares carecen de un momento dipolar, no pueden solvatar a los iones Na^+ y Cl^-. (***Solvatación*** es *el proceso mediante el cual un ion o una molécula es rodeado por moléculas del disolvente, distribuidas de una forma específica*. Cuando el disolvente es agua, este proceso se llama *hidratación*.) Las interacciones intermoleculares que predominan entre los iones y los compuestos no polares son las interacciones ion-dipolo inducido, que son mucho más débiles que las interacciones ion-dipolo. Como consecuencia, los compuestos iónicos por lo general son muy poco solubles en disolventes no polares.

En el siguiente ejemplo se muestra cómo predecir la solubilidad a partir del conocimiento de las fuerzas intermoleculares en el soluto y en el disolvente.

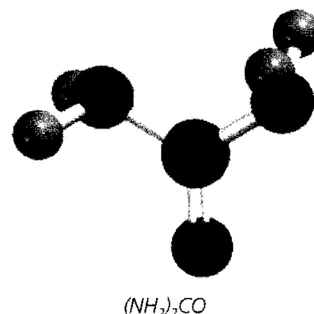
Ejemplo 12.1 Prediga la solubilidad relativa en cada uno de los siguientes casos: *a)* Br_2 en benceno (C_6H_6) (μ = 0 D) y en agua (μ = 1.87 D), *b)* KCl en tetracloruro de carbono (μ = 0 D) y en amoniaco líquido (μ = 1.46 D), c) urea $(NH_2)_2CO$ en disulfuro de carbono (μ = 0 D) y en agua.

Razonamiento y solución Por lo general, para predecir la solubilidad se sigue el principio de que "lo semejante disuelve a lo semejante".

a) Br_2 es una molécula no polar y por tanto es más soluble en C_6H_6, que también es no polar, que en agua. Las únicas fuerzas intermoleculares entre Br_2 y C_6H_6 son fuerzas de dispersión.

b) KCl es un compuesto iónico. Para que se disuelva, los iones individuales K^+ y Cl^- deben estabilizarse por interacciones ion-dipolo. Debido a que el tetracloruro de carbono no tiene momento dipolar, el cloruro de potasio debe ser más soluble en amoniaco líquido, que es una molécula polar con un momento dipolar grande.

c) A partir de la estructura de la urea se espera que sea una molécula polar. Debido a que el disulfuro de carbono es no polar, las fuerzas intermoleculares entre urea y disulfuro de carbono son dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Por otra parte, la urea puede formar puentes de hidrógeno con el agua, por lo que debe ser más soluble en este último disolvente.



$(NH_2)_2CO$

Problema similar: 12.11.

Ejercicio ¿El yodo (I_2) es más soluble en agua o en disulfuro de carbono (CS_2)?

12.3 Unidades de concentración

El estudio cuantitativo de una disolución requiere que se conozca su *concentración*, es decir, la cantidad de soluto presente en una determinada cantidad de una disolución. Los químicos utilizan varias unidades de concentración diferentes; cada una de ellas tiene ciertas ventajas, así como algunas limitaciones. Se examinarán las cuatro unidades de concentración más comunes: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad.

Tipos de unidades de concentración

Porcentaje en masa

El ***porcentaje en masa*** (también llamado *porcentaje en peso* o *peso porcentual*) es *la relación de la masa de un soluto en la masa de la disolución, multiplicado por 100%:*

$$\begin{aligned}\text{porcentaje en masa de soluto} &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{masa de disolvente}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \times 100\% \end{aligned} \tag{12.1}$$

El porcentaje en masa no tiene unidades porque es una relación de cantidades semejantes.

Ejemplo 12.2 Una muestra de 0.892 g de cloruro de potasio (KCl) se disuelve en 54.6 g de agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa de KCl en esta disolución?

Razonamiento y solución En este caso se aplica directamente la ecuación (12.1). Se escribe

$$\begin{aligned}\text{porcentaje en masa de KCl} &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 100\% \\ &= \frac{0.892\text{ g}}{0.892\text{ g} + 54.6\text{ g}} \times 100\% \\ &= 1.61\% \end{aligned}$$

Problema similar: 12.15.

Ejercicio Una muestra de 6.44 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) se disuelve en 80.1 g de benceno (C_6H_6). Calcule el porcentaje en masa de naftaleno en esta disolución.

Fracción molar (*X*)

El concepto de fracción molar se introdujo en la sección 5.6. La fracción molar de un componente de una disolución, el componente A, se representa como X_A y se define como

$$\text{porcentaje en masa de soluto} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{masa de disolvente}} \times 100\%$$
$$= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \times 100\%$$

La fracción molar no tiene unidades, debido a que también representa una relación de dos cantidades semejantes.

Molaridad (*M*)

Para cálculos que impliquen la molaridad, véase el ejemplo 4.6.

En la sección 4.5 se definió la molaridad como el número de moles de soluto en 1 litro de disolución, es decir,

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$$

Por tanto, las unidades de la molaridad son moles/L.

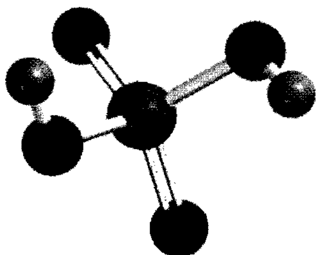
Molalidad (*m*)

La ***molalidad*** es *el número de moles de soluto disueltas en 1 kg (1 000 g) de un disolvente*, es decir,

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}} \qquad (12.2)$$

Por ejemplo, para preparar una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1 molal, o 1 *m*, es necesario disolver 1 mol (142.0 g) de la sustancia en 1 000 g (1 kg) de agua. Dependiendo de la naturaleza de la interacción soluto-disolvente, el volumen final de la disolución será mayor o menor de 1 000 mL. También es posible, aunque poco probable, que el volumen final sea igual a 1 000 mL.

En el siguiente ejemplo se muestra cómo calcular la molalidad de una disolución.



H_2SO_4

Ejemplo 12.3 Calcule la molalidad de una disolución de ácido sulfúrico que contiene 24.4 g de ácido sulfúrico en 198 g de agua. La masa molar del ácido sulfúrico es 98.08 g.

Razonamiento y solución A partir de la masa molar conocida del ácido sulfúrico, es posible calcular la molalidad en dos etapas. Primero, es necesario calcular el número de gramos de ácido sulfúrico disuelto en 1 000 g (1 kg) de agua. A continuación, se convierte el número de gramos en número de moles. Combinando estas dos etapas, se escribe

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}}$$
$$= \frac{24.4\ \cancel{g\ H_2SO_4}}{198\ \cancel{g\ H_2O}} \times \frac{1\,000\ \cancel{g\ H_2O}}{1\ kg\ H_2O} \times \frac{1\ mol\ H_2SO_4}{98.08\ \cancel{g\ H_2SO_4}}$$
$$= 1.26\ mol\ H_2SO_4/kg\ H_2O$$
$$= 1.26\ m$$

Problema similar: 12.17.

Ejercicio ¿Cuál es la molalidad de una disolución que contiene 7.78 g de urea $[(NH_2)_2CO]$ en 203 g de agua?

Comparación entre las unidades de concentración

La elección de una unidad de concentración depende del propósito del experimento. Por ejemplo, la fracción molar no se utiliza para expresar la concentración de las disoluciones para valoraciones o para análisis gravimétricos, pero es apropiada para el cálculo de presiones parciales de los gases (véase la sección 5.6) y para trabajar con presiones de vapor de las disoluciones (que se analizará más adelante, en este capítulo).

La ventaja de la molaridad radica en que, por lo general, es más fácil medir el volumen de una disolución, utilizando matraces volumétricos calibrados con precisión, que pesar el disolvente, como se vio en la sección 4.5. Por esta razón, en general se prefiere la molaridad sobre la molalidad. Por otra parte, la molalidad es independiente de la temperatura, ya que la concentración se expresa en número de moles de soluto y masa de disolvente. El volumen de una disolución aumenta al incrementarse la temperatura, de modo que una disolución que es 1.0 *M* a 25°C podría llegar a ser 0.97 *M* a 45°C debido al aumento del volumen. La dependencia de la concentración con la temperatura puede afectar de manera significativa la exactitud de un experimento. Por tanto, en algunas ocasiones es preferible utilizar molalidad en lugar de molaridad.

El porcentaje en masa es semejante a la molalidad en que es independiente de la temperatura. Más aún, como se define en términos de relación de masa de soluto y masa de disolución, no es necesario conocer la masa molar del soluto para calcular el porcentaje en masa.



Algunas veces es necesario convertir una unidad de concentración de una disolución en otra; por ejemplo, cuando se emplea la misma disolución en diferentes experimentos que requieren diferentes unidades de concentración para los cálculos. Suponga que se quiere expresar la concentración de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 0.396 *m* en molaridad. Se sabe que hay 0.396 moles de glucosa en 1 000 g del disolvente y se necesita determinar el volumen de esta disolución. Primero, se calcula la masa de la disolución a partir de la masa molar de la glucosa:

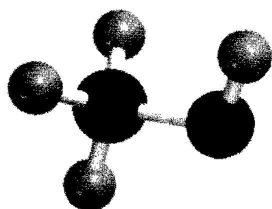
$$\left(0.396\ \cancel{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{180.2\text{ g}}{1\ \cancel{\text{mol } C_6H_{12}O_6}}\right) + 1\ 000\text{ g } H_2O \text{ disolución} = 1\ 071\text{ g}$$

La siguiente etapa es la determinación experimental de la densidad de la disolución, encontrándose que es de 1.16 g/mL. Ahora es posible expresar el volumen de la disolución en mililitros como 1 071 g/(1.16 g/mL). Por último, la molaridad de la disolución está dada por

$$\begin{aligned}\text{molalidad} &= \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}\\ &= 0.396\text{ mol} \times \frac{1.16\text{ g / mL}}{1\ 071\text{ g}} \times \frac{1\ 000\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}\\ &= 0.429\ M\end{aligned}$$

Como se observa, la densidad de la disolución se utiliza como un factor de conversión entre molalidad y molaridad.

A continuación se muestran dos ejemplos de conversión de unidades de concentración.



CH_3OH

Ejemplo 12.4 La densidad de una disolución acuosa de metanol (CH_3OH) 2.45 *M* es 0.976 g/mL. ¿Cuál es la molalidad de la disolución? La masa molar del metanol es 32.04 g.

Razonamiento y solución Para calcular la molalidad es necesario conocer el número de moles de metanol en 1 kg de disolvente. Esto puede hacerse en dos etapas. Primero, se calcula la masa de disolvente en 1 L de la disolución. La masa total de 1 L de una disolución de metanol 2.45 *M* es

$$1\ \cancel{\text{L disolución}} \times \frac{1\,000\ \cancel{\text{mL disolución}}}{1\ \cancel{\text{L disolución}}} \times \frac{0.976\ \text{g disolución}}{1\ \cancel{\text{mL disolución}}} = 976\ \text{g disolución}$$

Debido a que esta disolución contiene 2.45 moles de metanol, la cantidad de agua en la disolución es

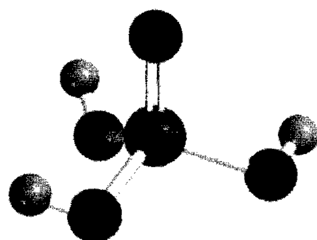
$$976\ \text{g disolución} - \left(2.45\ \cancel{\text{mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{32.04\ \text{g CH}_3\text{OH}}{1\ \cancel{\text{mol CH}_3\text{OH}}}\right) = 898\ \text{g H}_2\text{O}$$

Ahora es posible calcular la molalidad de la disolución:

$$\begin{aligned}\text{molalidad} &= \frac{2.45\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{898\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}}} \times \frac{1\,000\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}}\\ &= \frac{2.73\ \text{mol CH}_3\text{OH}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}}\\ &= 2.73\ m\end{aligned}$$

Problemas similares: 12.18, 12.19.

Ejercicio Calcule la molalidad de una disolución de etanol (C_2H_5OH) 5.86 *M* cuya densidad es 0.927 g/mL.



H_3PO_4

Ejemplo 12.5 Calcule la molalidad de una disolución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 35.4 por ciento (en masa). La masa molar del ácido fosfórico es 98.00 g.

Razonamiento y solución Para resolver este tipo de problemas es conveniente suponer que se tienen 100.0 g de la disolución. Si la masa de ácido fosfórico es 35.4%, o 35.4 g, el porcentaje y la masa de agua será 100.0% − 35.4% = 64.6% o 64.6 g. A partir de la masa molar del ácido fosfórico se calcula la molalidad en dos etapas. Primero, es necesario calcular el número de gramos de ácido fosfórico disueltos en 1 000 g (1 kg) de agua. A continuación, se debe convertir el número de gramos en número de moles. Combinando estas dos etapas, se escribe

$$\begin{aligned}\text{molalidad} &= \frac{35.4\ \cancel{\text{g H}_3\text{PO}_4}}{64.6\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}}} \times \frac{1\,000\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} \times \frac{1\ \text{mol H}_3\text{PO}_4}{98.00\ \cancel{\text{g H}_3\text{PO}_4}}\\ &= 5.59\ \text{mol H}_3\text{PO}_4/\text{kg H}_2\text{O}\\ &= 5.59\ m\end{aligned}$$

Problema similar: 12.24.

Ejercicio Calcule la molalidad de una disolución acuosa de cloruro de sodio al 44.6% (en masa).

12.4 Efecto de la temperatura en la solubilidad

Recuerde que la solubilidad se define como la máxima cantidad de un soluto que se puede disolver en una determinada cantidad de un disolvente *a una temperatura específica*. La temperatura afecta la solubilidad de la mayoría de las sustancias. En esta sección se analizará el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de sólidos y gases.

La solubilidad de los sólidos y la temperatura

En la figura 12.3 se muestra la dependencia de la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua con la temperatura. En la mayoría de los casos, aunque no en todos, la solubilidad de una sustancia sólida aumenta con la temperatura. Sin embargo, no hay una correlación clara entre el signo del $\Delta H_{\text{disolución}}$ y la variación de la solubilidad con la temperatura. Por ejemplo, el proceso de disolución del $CaCl_2$ es exotérmico y el del NH_4NO_3 es endotérmico. Pero la solubilidad de ambos compuestos aumenta al incrementarse la temperatura. En general, el efecto de la temperatura sobre la solubilidad debe determinarse en forma experimental.

Cristalización fraccionada

La dependencia de la solubilidad de un sólido con respecto a la temperatura varía de manera considerable, como se muestra en la figura 12.3. Por ejemplo, la solubilidad de $NaNO_3$ aumenta rápidamente con la temperatura, mientras que la de NaBr casi no cambia. Esta gran variación proporciona una forma para obtener sustancias puras a partir de mezclas. La ***cristalización fraccionada*** es *la separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros con base en sus diferentes solubilidades.*

Suponga que se tiene una muestra de 90 g de KNO_3 contaminada con 10 g de NaCl. Para purificar el KNO_3, la mezcla se disuelve en 100 mL de agua a 60°C y entonces la disolución se enfría de manera gradual hasta 0°C. A esta temperatura las solubilidades de

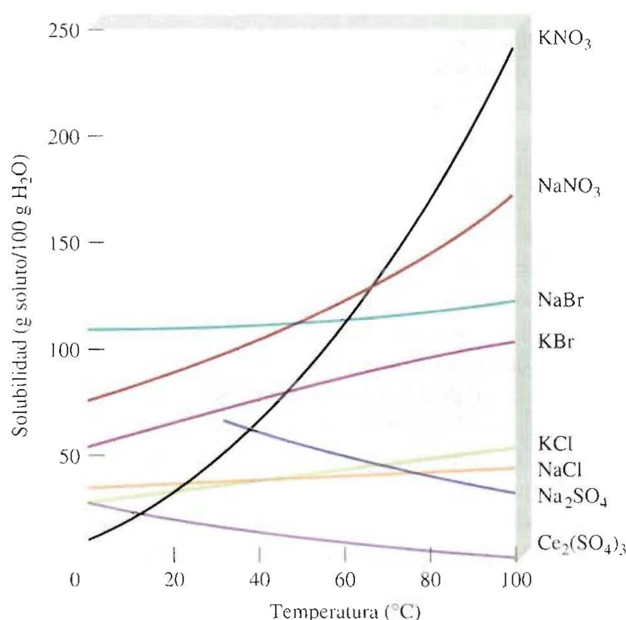


FIGURA 12.3 *Dependencia de la solubilidad en agua de algunos compuestos iónicos con la temperatura.*

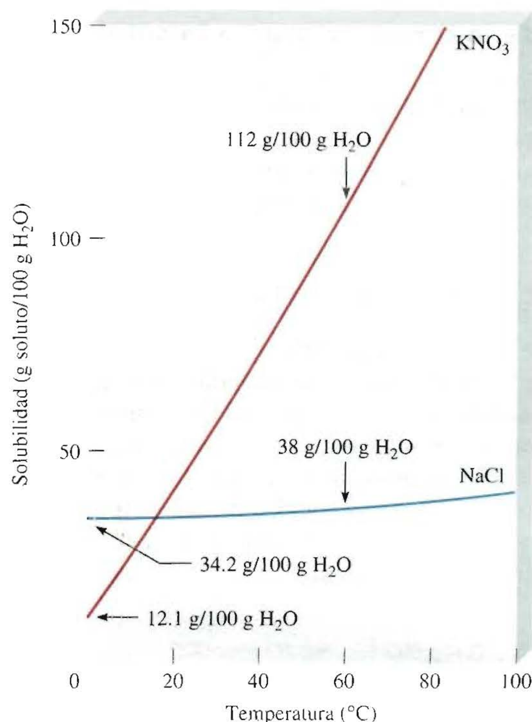


FIGURA 12.4 *Solubilidades de KNO_3 y NaCl a 0°C y a 60°C. La diferencia de su dependencia con respecto a la temperatura permite la separación de uno de estos compuestos, a partir de una disolución que los contiene a ambos, por cristalización fraccionada.*

KNO_3 y de NaCl son 12.1 g/100 g de H_2O y 34.2 g/100 g de H_2O, respectivamente. Así, se separarán de la disolución (90 – 12) g, o 78 g de KNO_3, pero todo el NaCl permanecerá disuelto (figura 12.4). De esta forma, se obtiene alrededor del 90% de la cantidad original de KNO_3 en forma pura. Los cristales de KNO_3 se pueden separar de la disolución por filtración.

Muchos de los compuestos sólidos, inorgánicos y orgánicos, que se utilizan en el laboratorio se purifican mediante la cristalización fraccionada. Por lo general el método funciona mejor si el compuesto que se va a purificar tiene una curva de solubilidad con una gran pendiente, es decir, si es mucho más soluble a altas temperaturas que a temperaturas bajas. De otra manera, una gran parte del compuesto permanecerá disuelto a medida que se enfría la disolución. La cristalización fraccionada también funciona bien si la cantidad de impurezas en la disolución es relativamente pequeña.

La solubilidad de los gases y la temperatura

La solubilidad de los gases en agua por lo general disminuye al aumentar la temperatura (figura 12.5). Cuando se calienta agua en un recipiente, se pueden ver las burbujas de aire que se forman en las paredes del recipiente antes de que hierva el agua. A medida que aumenta la temperatura, las moléculas de aire disuelto "hierven y salen" de la disolución incluso antes de que el agua misma hierva.

La disminución de la solubilidad del oxígeno molecular en agua caliente tiene una relación directa con la *contaminación térmica*, es decir, el aumento de la temperatura del ambiente (en particular, acuífero) a temperaturas que resultan dañinas para los seres que la habitan. Se calcula que cada año se utilizan, en Estados Unidos, alrededor de 1×10^{14} galones de agua para enfriamiento industrial, principalmente en la producción de energía eléctrica y nuclear. Este proceso calienta el agua que regresa a los ríos y lagos, de donde se tomó. Los ecologistas están muy preocupados por el efecto de la contaminación térmica en la vida acuática. Los peces, al igual que otros animales de sangre fría,

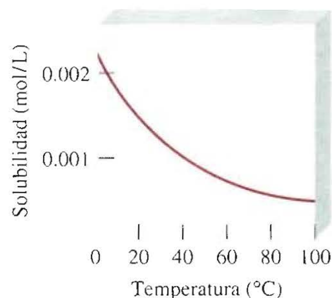


FIGURA 12.5 *Dependencia de la solubilidad del O_2 gaseoso en agua con respecto a la temperatura. Observe que la solubilidad disminuye a medida que aumenta la temperatura. La presión del gas sobre la disolución es 1 atm.*

tienen mucha mayor dificultad que los humanos para adaptarse a las rápidas fluctuaciones de la temperatura del medio ambiente. Un aumento en la temperatura del agua acelera la velocidad de su metabolismo, que generalmente se duplica por cada aumento de 10°C. La aceleración del metabolismo aumenta la necesidad de oxígeno de los peces al mismo tiempo que disminuye el suministro de oxígeno debido a su menor solubilidad en agua caliente. Es necesario encontrar formas eficaces de enfriamiento de las plantas generadoras de energía que causen el menor daño al medio ambiente biológico.

Por otra parte, el conocimiento de la variación de la solubilidad de los gases con la temperatura sirve de ayuda en la práctica de un deporte popular como la pesca. Durante un caluroso día de verano, un pescador con experiencia escoge una zona profunda en el río o lago, para atrapar a su presa. Debido a que el contenido de oxígeno es mayor en las regiones más profundas, que además son las más frías, la mayoría de los peces se encontrarán allí.

12.5 Efecto de la presión en la solubilidad de los gases

Para todos los propósitos prácticos, la presión externa no tiene influencia sobre la solubilidad de líquidos y sólidos, pero afecta enormemente la solubilidad de los gases. La relación cuantitativa entre la solubilidad de los gases y la presión está dada por la ***ley de Henry***,[1] que establece que *la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución:*

$$c \propto P$$

$$c = kP \qquad (12.3)$$

Aquí, c es la concentración molar (mol/L) del gas disuelto; P es la presión (en atmósferas) del gas sobre la disolución y, para un gas determinado, k es una constante que sólo depende de la temperatura. Las unidades de la constante k son mol/L · atm. Como se observa, cuando la presión del gas es de 1 atm, c es *numéricamente* igual a k. Si hay varios gases presentes, P es la presión parcial.

Cada gas tiene un valor diferente de k a una determinada temperatura.

La ley de Henry se entiende cualitativamente en términos de la teoría cinética molecular. La cantidad de un gas que se disolverá en un disolvente depende de la frecuencia de colisión de las moléculas del gas con la superficie del líquido y que queden atrapadas en la fase condensada. Suponga que se tiene un gas en equilibrio dinámico con una disolución (figura 12.6*a*). En cada instante, el número de moléculas de gas que



FIGURA 12.6 *Una interpretación molecular de la ley de Henry. Cuando la presión parcial del gas sobre la disolución aumenta de a) a b), la concentración del gas disuelto también aumenta, de acuerdo con la ecuación (12.3).*

[1] William Henry (1775-1836). Químico inglés. La principal contribución de Henry a la ciencia fue el descubrimiento de la ley que describe la solubilidad de los gases y que lleva su nombre.

entran a la disolución es igual al número de moléculas disueltas que pasan a la fase gaseosa. Si la presión parcial del gas es mayor (figura 12.6*b*), se disuelven más moléculas en el líquido porque hay más moléculas que chocan con la superficie del líquido. Este proceso continúa hasta que la concentración de la disolución es de nuevo tal que el número de moléculas que salen de la disolución por segundo, es igual al número de las que entran a ella. Debido al aumento de la concentración de moléculas tanto en la fase gaseosa como en la disolución, este número es mayor en *b*) que en *a*), en donde la presión parcial es menor.



Efervescencia de una bebida gaseosa. La botella se agitó antes de destaparla para exagerar la salida del CO_2.

Una demostración práctica de la ley de Henry es la efervescencia que se produce cuando se abre una botella de bebida gaseosa. Antes de sellar la botella con la bebida, se somete a presión con una mezcla de aire y CO_2 saturada con vapor de agua. Debido a la alta presión parcial del CO_2 en la mezcla gaseosa, la cantidad de este gas que se disuelve en la bebida es mucho mayor que la que se disolvería en condiciones atmosféricas normales. Cuando se destapa la botella escapan los gases hasta que la presión de la botella iguala a la presión atmosférica y la cantidad de CO_2 que permanece en la bebida está determinada sólo por la presión parcial atmosférica normal del CO_2, que es 0.0003 atm. El exceso de CO_2 disuelto sale de la disolución, causando la efervescencia.

En el ejemplo 12.6 se aplica la ley de Henry al nitrógeno gaseoso.

Ejemplo 12.6 La solubilidad en agua del nitrógeno gaseoso puro a 25°C y 1 atm es 6.8×10^{-4} mol/L. ¿Cuál es la concentración de nitrógeno disuelto en el agua en condiciones atmosféricas? La presión parcial del nitrógeno gaseoso en la atmósfera es 0.78 atm.

Razonamiento y solución Para calcular la concentración del nitrógeno gaseoso disuelto en condiciones atmosféricas, es necesario calcular la constante de Henry para el gas mediante la ecuación (12.3):

$$c = kP$$

$$6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = k \text{ (1 atm)}$$

$$k = 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$$

Por tanto, la solubilidad del nitrógeno gaseoso en agua es

$$c = (6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0.78 \text{ atm})$$

$$= 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$= 5.3 \times 10^{-4}\ M$$

Comentario La disminución en la solubilidad es el resultado del abatimiento de la presión de 1 atm a 0.78 atm.

Problema similar: 12.37.

Ejercicio Calcule la concentración molar de oxígeno en agua a 25°C para una presión parcial de 0.22 atm. La constante de la ley de Henry para el oxígeno es 1.3×10^{-3} mol/L · atm.

La mayoría de los gases obedecen la ley de Henry, pero hay algunas excepciones importantes. Por ejemplo, si el gas disuelto *reacciona* con el agua, su solubilidad será mayor. La solubilidad del amoniaco es mucho mayor que la esperada debido a la reacción



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Esta reacción puede servir para hacer una demostración colorida, como se observa en la figura 12.7. El dióxido de carbono también reacciona con el agua como sigue:

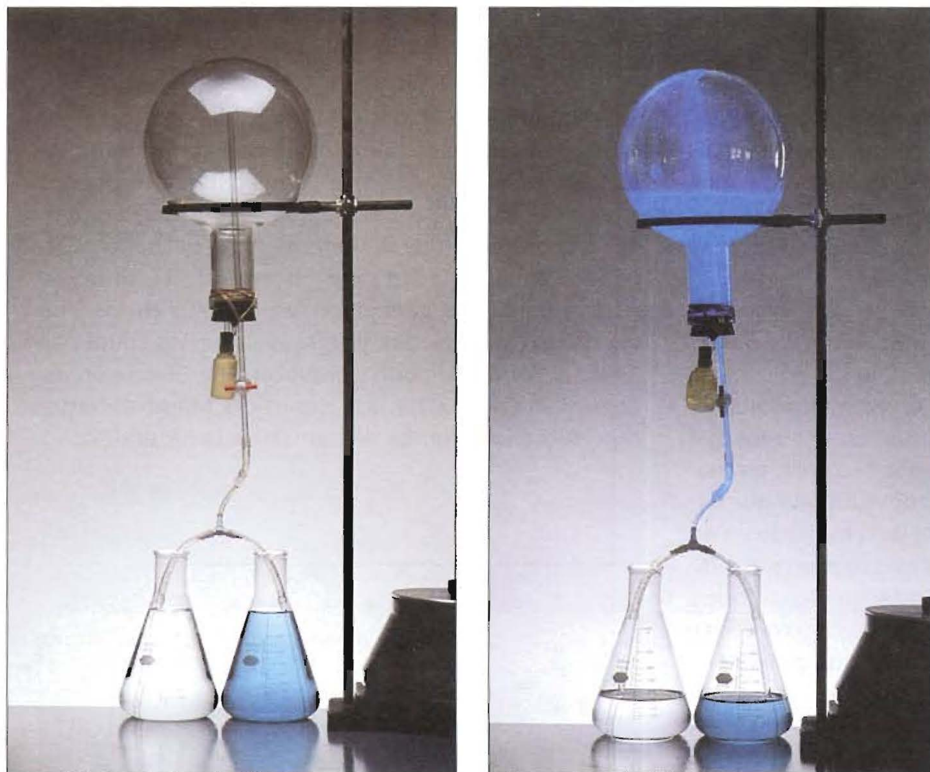
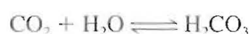


FIGURA 12.7 *El dispositivo de la fuente de amoniaco. (Izquierda) El matraz de fondo redondo invertido se llena con amoniaco gaseoso. (Derecha) Cuando se introduce una pequeña cantidad de agua al matraz presionando el frasco de polietileno, la mayor parte del amoniaco gaseoso se disuelve en el agua, lo que genera un vacío parcial. La presión atmosférica fuerza a los líquidos de los dos matraces Erlenmeyer a subir hacia el matraz de fondo redondo. Al mezclarse los dos líquidos se inicia una reacción química que se ve acompañada por la emisión de una luz de color azul.*



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Otro ejemplo interesante es la disolución de oxígeno molecular en la sangre. Normalmente, el oxígeno gaseoso es sólo ligeramente soluble en agua (véase el ejercicio del ejemplo 12.6). Sin embargo, su solubilidad en la sangre aumenta en gran proporción debido al alto contenido de moléculas de hemoglobina (Hb) en ella. Cada molécula de hemoglobina puede unirse a cuatro moléculas de oxígeno que, finalmente, son liberadas en los tejidos para su utilización en el metabolismo:



$$Hb + 4O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)_4$$

Éste es el proceso que explica la gran solubilidad del oxígeno molecular en la sangre.

En la sección La química en acción de la página 480 se explica la razón de un desastre natural mediante la ley de Henry.

12.6 Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos

Las ***propiedades coligativas*** (o propiedades colectivas) son *propiedades que dependen sólo del número de partículas de soluto en la disolución y no de la naturaleza de las partículas del soluto.* Todas estas propiedades tienen un mismo origen, todas dependen del número de partículas de soluto presentes, independientemente de que sean átomos, iones o moléculas. Las propiedades coligativas son la disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica. Para el estudio de las propiedades coligativas de disoluciones de no electrólitos es importante recordar que se está hablando de disoluciones relativamente diluidas, es decir, disoluciones cuyas concentraciones son $\leq 0.2\ M$.

La química en acción

El lago asesino

El desastre ocurrió muy rápido y sin aviso. El 21 de agosto de 1986, el lago Nyos, en Camerún, un pequeño país en la costa oeste de África, de manera repentina arrojó una densa nube de dióxido de carbono que llegó rápidamente al valle, donde asfixió a alrededor de 1 700 personas y muchos animales.

¿Cómo sucedió esta tragedia? El lago Nyos está estratificado en capas que no se mezclan. Hay una barrera que separa el agua potable de la superficie y de la parte del fondo, formada por una densa disolución que contiene minerales y gases disueltos, entre los que se encuentra el CO_2. El CO_2 gaseoso proviene de manantiales de aguas carbonatadas del subsuelo que llegan, por percolación, al fondo del lago formado en un volcán. Como la presión del agua es mayor en el fondo del lago, la concentración de CO_2 se acumula en forma gradual hasta un nivel peligroso, de acuerdo con la ley de Henry. No se conoce con exactitud qué provocó la liberación del CO_2, pero se cree que un terremoto, algún deslizamiento de tierra o incluso los fuertes vientos pudieron haber alterado el delicado equilibrio del lago, generando olas que mezclaron las capas de agua. Cuando el agua del fondo emergió, el CO_2 disuelto se separó de la disolución, como sucede cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. Como el CO_2 es más pesado que el aire, viaja cerca del suelo y por ello literalmente extinguió un pueblo que se encontraba a 15 millas de distancia.

Actualmente, a más de 15 años del accidente, los científicos están preocupados porque consideran que la concentración de CO_2 en el fondo del lago Nyos poco a poco alcanza otra vez el nivel de saturación. Para prevenir la repetición de la tragedia se ha probado bombear el agua del fondo para liberar el CO_2 disuelto, pero este método, además de resultar muy costoso, ha generado controversias, ya que al alterar las aguas cercanas al fondo se podría provocar una liberación incontrolable de CO_2 hacia la superficie. Mientras tanto, representa una bomba de tiempo de la naturaleza.



Lago Nyos.

Disminución de la presión de vapor

Para revisar el concepto de la presión de vapor en el equilibrio aplicada a líquidos puros, véase la sección 11.8.

Si un soluto es ***no volátil*** (es decir, *no tiene una presión de vapor que se pueda medir*), la presión de vapor de sus disoluciones siempre es menor que la del disolvente puro. Así, la relación entre la presión de vapor de la disolución y la presión de vapor del disolvente puro depende de la concentración del soluto en la disolución. Esta relación se expresa por la ***ley de Raoult***,[2] que establece que *la presión parcial de un disolvente en una disolución, P_1, está dada por la presión de vapor del disolvente puro, P_1°, multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución, X_1*:

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad (12.4)$$

En una disolución que contenga sólo un soluto, $X_1 = 1 - X_2$, donde X_2 es la fracción molar del soluto. Por tanto, la ecuación (12.4) se puede reescribir como

$$P_1 = (1 - X_2)P_1^\circ$$

o bien

$$P_1 = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ$$

de modo que

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (12.5)$$

[2] François Marie Raoult (1830-1901). Químico francés. Raoult trabajó principalmente en las propiedades de las disoluciones y en electroquímica.

Se observa que la *disminución* en la presión de vapor, ΔP, es directamente proporcional a la concentración del soluto (medida en fracción molar).

En el siguiente ejemplo se muestra una aplicación de la ley de Raoult [ecuación (12.5)].

Ejemplo 12.7 A 25°C, la presión de vapor del agua pura es 23.76 mmHg, y la de una disolución acuosa de urea es 22.98 mmHg. Calcule la molalidad de la disolución.

Razonamiento y solución A partir de la disminución de la presión de vapor, primero se determina la fracción molar de la urea, lo que permite calcular la molalidad de la disolución. De la ecuación (12.5), se escribe

$$\Delta P = (23.76 - 22.98)\text{ mmHg} = X_2(23.76\text{ mmHg})$$

$$X_2 = 0.033$$

Por definición

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

donde n_1 y n_2 son los números de moles del disolvente y del soluto, respectivamente. Debido a que la fracción molar de la urea en esta disolución es sólo de 0.033, la disolución es diluida y se supone que n_1 es mucho mayor que n_2. Por tanto, se escribe

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (n_1 \gg n_2)$$

$$n_2 = n_1 X_2$$

El número de moles de agua en 1 kg de agua es

$$1\,000\text{ g } H_2O \times \frac{1\text{ mol } H_2O}{18.02\text{ g } H_2O} = 55.49\text{ mol } H_2O$$

y el número de moles de urea presentes en 1 kg de agua es

$$n_2 = n_1X_2 = (55.49\text{ mol})(0.033)$$

$$= 1.8\text{ mol}$$

Entonces, la concentración de la disolución de urea es 1.8 *m*.

Problemas similares: 12.51, 12.52.

Ejercicio La presión de vapor de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es 17.01 mmHg a 20°C, mientras que la del agua pura es 17.25 mmHg a la misma temperatura. Calcule la molalidad de la disolución.

¿Por qué la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente puro? Como se mencionó en la sección 12.2, una fuerza motriz de los procesos físicos y químicos es el incremento en el desorden, a mayor desorden más favorable es el proceso. La evaporación aumenta el desorden de un sistema porque las moléculas en el vapor no están muy cercanas y por tanto tienen menos orden que las de un líquido. Como en una disolución hay más desorden que en un disolvente puro, la diferencia en el desorden entre una disolución y su vapor es menor que la que hay entre un disolvente puro y su vapor. Así, las moléculas del disolvente tienen menor tendencia a abandonar la disolución que a abandonar el disolvente puro, para convertirse en vapor, y la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente.

Si ambos componentes de una disolución son ***volátiles*** (es decir, *se pueden medir sus presiones de vapor*), la presión de vapor de la disolución es la suma de las presiones parciales individuales. La ley de Raoult también se cumple en este caso:

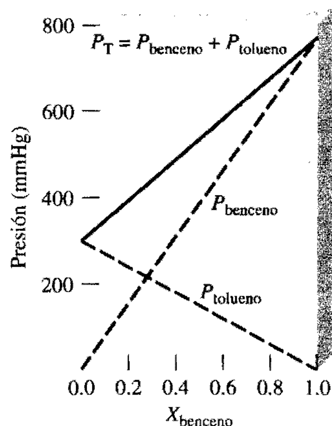


FIGURA 12.8 *Dependencia de las presiones parciales de benceno y tolueno con respecto a sus fracciones molares en una disolución benceno-tolueno ($X_{tolueno} = 1 - X_{benceno}$) a 80°C. Se dice que esta disolución es ideal porque las presiones de vapor obedecen la ley de Raoult.*

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

$$P_B = X_B P_B^\circ$$

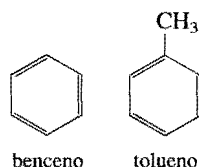
donde P_A y P_B son las presiones parciales de los componentes A y B de la disolución; P_A° y P_B° son las presiones de vapor de las sustancias puras y X_A y X_B son sus fracciones molares. La presión total está dada por la ley de Dalton de las presiones parciales [ecuación (5.11)]:

$$P_T = P_A + P_B$$

o bien

$$P_T = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Por ejemplo, el benceno y el tolueno son volátiles, tienen estructuras similares y, por tanto, fuerzas intermoleculares semejantes:



En una disolución de benceno y tolueno, la presión de vapor de cada componente obedece la ley de Raoult. En la figura 12.8 se muestra la dependencia de la presión de vapor total (P_T) en una disolución benceno-tolueno con la composición de la disolución. Observe que sólo se necesita expresar la composición de la disolución en términos de la fracción molar de uno de los componentes. Para cada valor de $X_{benceno}$, la fracción molar del tolueno, $X_{tolueno}$, está dada por $(1 - X_{benceno})$. La disolución benceno-tolueno constituye uno de los pocos ejemplos de una ***disolución ideal***, que es *cualquier disolución que obedece la ley de Raoult*. Una característica de una disolución ideal es que el calor de disolución, $\Delta H_{disolución}$, es cero.

La mayoría de las disoluciones no se comportan de manera ideal en este aspecto. Se consideran los siguientes dos casos, designando dos sustancias volátiles como A y B:

Caso 1: Si las fuerzas intermoleculares entre las moléculas A y B son más débiles que las fuerzas entre las moléculas de A y las fuerzas entre las moléculas de B, entonces estas moléculas tienen una mayor tendencia a abandonar la disolución que en el caso de una disolución ideal. Como consecuencia, la presión de vapor de la disolución es mayor que la suma de las presiones de vapor predicha por la ley de Raoult para la misma concentración. Este comportamiento da lugar a una *desviación positiva* (figura 12.9*a*). En este caso, el calor de disolución es positivo (es decir, el proceso de mezclado es endotérmico).

Caso 2: Si las moléculas de A atraen a las moléculas de B con más fuerza que a las de su misma clase, la presión de vapor de la disolución es menor que la suma de las presiones parciales predicha por la ley de Raoult. Esto representa una *desviación negativa* (figura 12.9*b*). En este caso, el calor de disolución es negativo (es decir, el proceso de mezclado es exotérmico).

Destilación fraccionada

La presión de vapor de una disolución tiene una relación directa con la ***destilación fraccionada***, *procedimiento de separación de los componentes líquidos de una disolución que se basa en la diferencia en sus puntos de ebullición.* La destilación fraccionada es, en cierta forma, análoga a la cristalización fraccionada. Suponga que se desea separar un

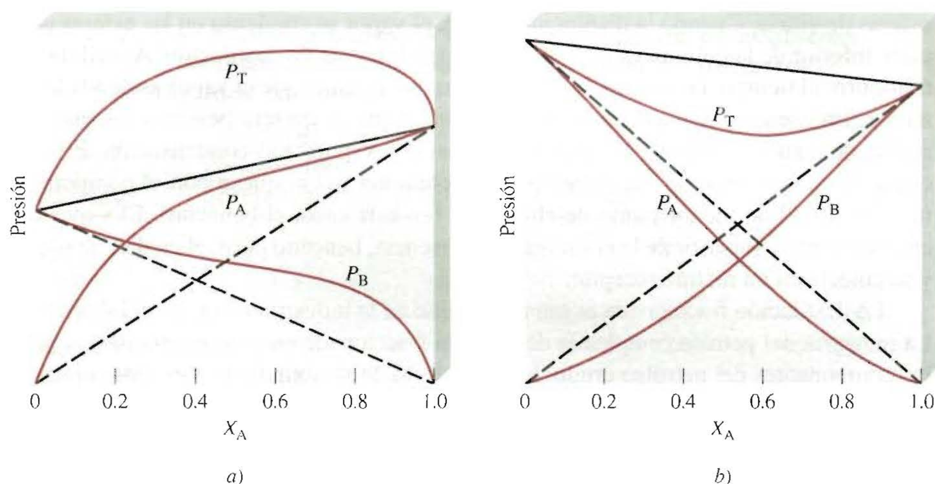


FIGURA 12.9 *Disoluciones no ideales. a) La desviación positiva se presenta cuando P_T es mayor que la presión que predice la ley de Raoult (línea continua negra). b) Desviación negativa. En este caso P_T es menor que la presión que predice la ley de Raoult (línea continua negra).*

sistema binario (un sistema con dos componentes), por ejemplo, benceno-tolueno. Tanto el benceno como el tolueno son relativamente volátiles, a pesar de que sus puntos de ebullición son muy diferentes (80.1°C y 110.6°C, respectivamente). Cuando se hierve una disolución que contiene estas dos sustancias, el vapor formado es algo más rico en el componente más volátil, el benceno. Si el vapor se condensa en un recipiente distinto y se hierve de nuevo el líquido, en la fase de vapor se obtendrá una mayor concentración de benceno. Si se repite este proceso muchas veces, es posible separar completamente el benceno del tolueno.

En la práctica, los químicos utilizan un aparato como el que se muestra en la figura 12.10 para separar líquidos volátiles. El matraz de fondo redondo que contiene la disolución de benceno y tolueno se conecta con una columna larga, empacada con pequeñas

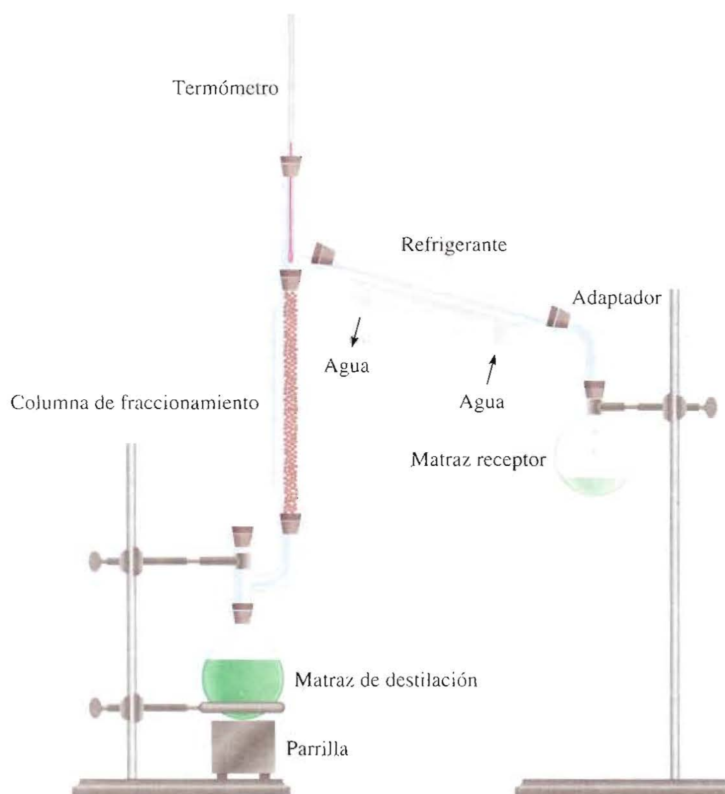


FIGURA 12.10 *Un aparato de destilación fraccionada en pequeña escala. La columna de fraccionamiento está empacada con pequeñas esferas de vidrio. Cuanto mayor es la longitud de la columna de fraccionamiento, mejor es la separación de los líquidos volátiles.*

esferas de vidrio. Cuando la disolución hierve, el vapor se condensa en las esferas de la parte inferior de la columna y el líquido regresa al matraz de destilación. A medida que transcurre el tiempo, las esferas se calientan, lo que permite que el vapor ascienda lentamente. En esencia, el material de empaque hace que la mezcla benceno-tolueno esté sujeta, de manera continua, a numerosas etapas de evaporación-condensación. En cada etapa, la composición de vapor dentro de la columna se enriquece con el componente más volátil, el de menor punto de ebullición (en este caso, el benceno). El vapor que alcanza la parte superior de la columna es, en esencia, benceno puro, el cual se condensa y se colecta en un matraz receptor.

La destilación fraccionada es tan importante en la industria como en el laboratorio. La industria del petróleo emplea la destilación fraccionada en gran escala para separar los componentes del petróleo crudo. En el capítulo 24 se abundará sobre este proceso.

Elevación del punto de ebullición

El punto de ebullición de una disolución es la temperatura a la cual su vapor de presión iguala a la presión atmosférica externa (véase la sección 11.8). Debido a que la presencia de un soluto no volátil disminuye la presión de vapor de una disolución, también debe afectar el punto de ebullición de la misma. En la figura 12.11 se presenta el diagrama de fases del agua y los cambios que ocurren en una disolución acuosa. Debido a que a cualquier temperatura la presión de vapor de la disolución es menor que la del disolvente puro, independientemente de la temperatura, la curva líquido-vapor para la disolución siempre está por debajo de la del disolvente puro. Como consecuencia, la intersección de la curva punteada líquido-vapor y la línea horizontal que marca $P = 1$ atm ocurre a una temperatura *mayor* que el punto de ebullición normal del disolvente puro. Este análisis gráfico muestra que el punto de ebullición de la disolución es mayor que el del agua. La ***elevación del punto de ebullición*** **(ΔT_b)** se define como *el punto de ebullición de la disolución (T_b) menos el punto de ebullición del disolvente puro (T_b°):*

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ$$

Debido a que $T_b > T_b^\circ$, ΔT_b es una cantidad positiva.

El valor de ΔT_b es proporcional a la disminución de la presión de vapor y también es proporcional a la concentración (molalidad) de la disolución. Es decir

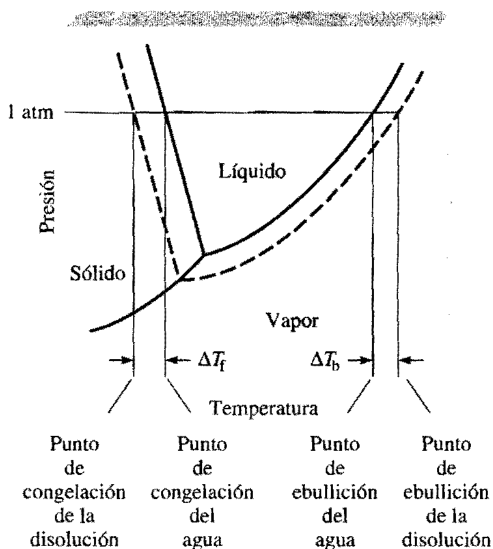


FIGURA 12.11 *Diagrama de fases que muestra el aumento del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación de disoluciones acuosas. Las curvas punteadas pertenecen a la disolución y las continuas, al disolvente puro. Como se observa, el punto de ebullición de la disolución es mayor que el del agua y el punto de congelación de la disolución es menor que el del agua.*

Tabla 12.2 Constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación de varios líquidos comunes

Disolvente	Punto de congelación normal (°C)*	K_f (°C/m)	Punto de ebullición normal (°C)*	K_b (°C/m)
Agua	0	1.86	100	0.52
Benceno	5.5	5.12	80.1	2.53
Etanol	−117.3	1.99	78.4	1.22
Ácido acético	16.6	3.90	117.9	2.93
Ciclohexano	6.6	20.0	80.7	2.79

*Medido a 1 atm.

$$\Delta T_b \propto m$$

$$\Delta T_b = K_b m \tag{12.6}$$

donde m es la molalidad de la disolución y K_b es la *constante molal de elevación del punto de ebullición*. Las unidades de K_b son °C/m. Es importante entender la selección de las unidades de concentración en este caso. Se está trabajando con un sistema (la disolución) cuya temperatura *no* se mantiene constante, de modo que no es posible expresar la concentración en unidades de molaridad, pues ésta cambia con la temperatura.

En la tabla 12.2 se muestran los valores de K_b de varios disolventes comunes. Utilizando la constante de elevación del punto de ebullición para el agua y la ecuación (12.6), se observa que si la molalidad de una disolución acuosa es 1.00 m, su punto de ebullición será de 100.52°C.

Disminución del punto de congelación

Para una persona no científica tal vez pase inadvertido el fenómeno de la elevación del punto de ebullición, pero un observador cuidadoso, que viva en un clima frío, está familiarizado con la disminución del punto de congelación. El hielo, en las carreteras y banquetas congeladas, se derrite cuando se le espolvorean sales como NaCl o $CaCl_2$. Este método para el deshielo funciona porque disminuye el punto de congelación del agua.



La descongelación de los aeroplanos se basa en la disminución del punto de congelación.

En la figura 12.11 se observa con claridad que al disminuir la presión de vapor de la disolución, la curva sólido-líquido se desplaza hacia la izquierda. Como consecuencia, la intersección de esta línea con la línea horizontal ocurre a una temperatura *menor* que para el punto de congelación del agua. La ***disminución del punto de congelación*** (ΔT_f) se define como *el punto de congelación del disolvente puro* (T_f°) *menos el punto de congelación de la disolución* (T_f):

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

Debido a que $T_f^\circ > T_f$, ΔT_f es una cantidad positiva. De nuevo, ΔT_f es proporcional a la concentración de la disolución:

$$\Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = K_f m \tag{12.7}$$

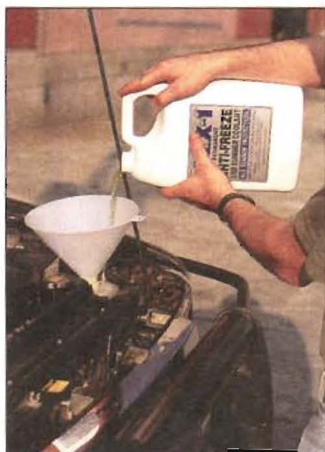
donde m es la concentración del soluto en unidades de molalidad y K_f es la *constante molal de la disminución del punto de congelación* (véase la tabla 12.2). Al igual que para K_b, las unidades de K_f son °C/m.

La explicación cualitativa de la disminución del punto de congelación es la siguiente. La congelación implica la transición de un estado desordenado a un estado ordenado.

Para que esto suceda, el sistema debe liberar energía. Como en una disolución hay mayor desorden que en el disolvente, es necesario que libere más energía para generar orden que en el caso de un disolvente puro. Por tanto, la disolución tiene menor punto de congelación que el disolvente. Observe que cuando se congela una disolución, el sólido que se separa es el disolvente.

Para la elevación del punto de ebullición el soluto debe ser no volátil, pero no se aplica la misma restricción para la disminución del punto de congelación. Por ejemplo, el metanol (CH_3OH), un líquido bastante volátil que hierve a 65°C, algunas veces se utiliza como anticongelante en los radiadores de los automóviles.

En el siguiente ejemplo se describe una aplicación práctica de la disminución del punto de congelación.



En los lugares de clima frío, en invierno, se debe agregar anticongelante en el radiador de los automóviles.

Ejemplo 12.8 El etilenglicol (EG), $CH_2(OH)CH_2(OH)$, es un anticongelante común para automóviles. Es soluble en agua y bastante no volátil (p.e. 197°C). Calcule el punto de congelación de una disolución que contiene 651 g de esta sustancia en 2 505 g de agua. ¿Se debe dejar esta sustancia en el radiador del automóvil durante el verano? La masa molar del etilenglicol es 62.01 g.

Razonamiento y solución Para realizar este cálculo son necesarias dos etapas. Primero se calcula la molalidad de la disolución. A continuación se utiliza la ecuación (12.7) para calcular la disminución en el punto de congelación.

El número de moles de EG en 651 g de EG es

$$651\text{ g EG} \times \frac{1\text{ mol EG}}{62.01\text{ g EG}} = 10.50\text{ mol EG}$$

Éste es el número de moles en 2 505 g, o 2.505 kg de H_2O. Por tanto, el número de moles de EG en 1 kg de H_2O, o la molalidad, es

$$\frac{10.50\text{ mol EG}}{2.505\text{ kg H}_2\text{O}} = 4.19\text{ mol EG/kg H}_2\text{O} = 4.19\ m$$

A partir de la ecuación (12.7) y de la tabla 12.2, se escribe

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= (1.86°\text{C}/m)(4.19\ m)\\ &= 7.79°\text{C}\end{aligned}$$

Debido a que el agua pura se congela a 0°C, la disolución se congelará a –7.79°C. La elevación del punto de ebullición se calcula de la misma forma, como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= (0.52°\text{C}/m)(4.19\ m)\\ &= 2.2°\text{C}\end{aligned}$$

Debido a que la disolución hervirá a (100 + 2.2)°C, o 102.2°C, es preferible dejar este anticongelante en el radiador del automóvil durante el verano para evitar la ebullición de la disolución.

Problemas similares: 12.58, 12.61.

Ejercicio Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución que contiene 478 g de etilenglicol en 3 202 g de agua.

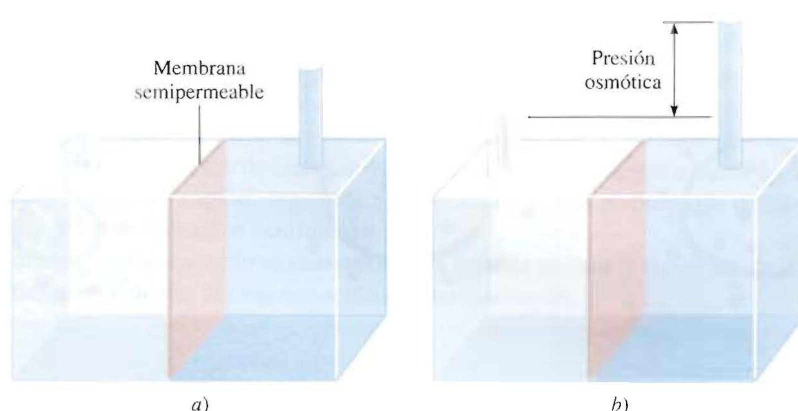


FIGURA 12.12 *Presión osmótica. a) El nivel del disolvente puro (izquierda) y de la disolución (derecha) son iguales al principio. b) Durante la ósmosis, el nivel del lado de la disolución aumenta como resultado de un flujo neto del disolvente de izquierda a derecha. En el equilibrio, la presión osmótica es igual a la presión hidrostática ejercida por la columna del fluido en el tubo de la derecha. Básicamente se observa el mismo efecto cuando se sustituye el disolvente puro por una disolución más diluida que la de la derecha.*

Presión osmótica

Muchos procesos químicos y biológicos dependen de la ***ósmosis***, *el paso selectivo de moléculas del disolvente a través de una membrana porosa desde una disolución diluida hacia una de mayor concentración.* En la figura 12.12 se ejemplifica este fenómeno. El compartimiento de la izquierda del aparato contiene el disolvente puro; el compartimiento de la derecha contiene una disolución. Los dos compartimientos están separados por medio de una ***membrana semipermeable***, que *permite el paso de moléculas del disolvente pero impide el paso de moléculas de soluto.* Al principio, el nivel de agua en los dos tubos es igual (véase la figura 12.12*a*). Después de algún tiempo, el nivel del tubo de la derecha empieza a aumentar y continúa elevándose hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, hasta que ya no se observa ningún cambio. La ***presión osmótica*** **(π)** de una disolución es *la presión que se requiere para detener la ósmosis.* Como se muestra en la figura 12.12*b*, esta presión puede medirse directamente a partir de la diferencia en los niveles finales del fluido.

¿Cuál es la causa del movimiento espontáneo del agua de izquierda a derecha, en este caso? La situación que se presenta en la figura 12.13 ayuda a comprender cuál es la fuerza motriz de la ósmosis. Debido a que la presión de vapor del agua pura es mayor que la presión de vapor de la disolución, hay una transferencia neta de agua desde el recipiente

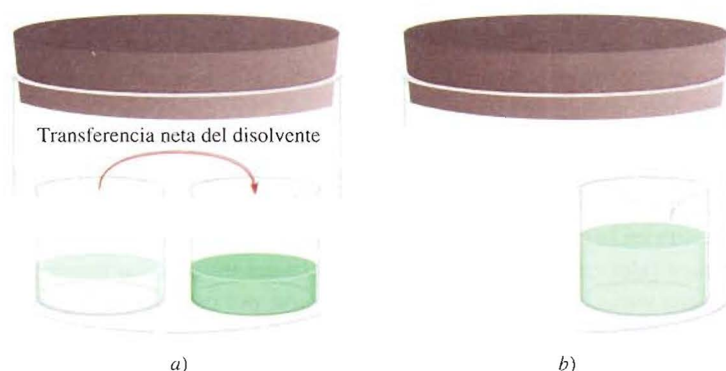


FIGURA 12.13 *a) Las presiones de vapor diferentes dentro del recipiente conducen a una transferencia neta de agua desde el vaso de la izquierda (que contiene agua pura) hacia el de la derecha (que contiene una disolución). b) En el equilibrio, toda el agua del vaso de la izquierda se transfirió al vaso de la derecha. La fuerza motriz para la transferencia del disolvente es análoga al fenómeno osmótico mostrado en la figura 12.12.*

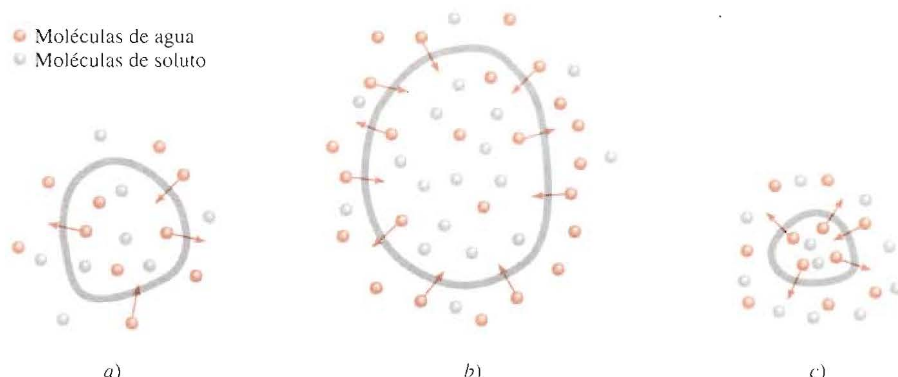


FIGURA 12.14 *Una célula en a) una disolución isotónica, b) una disolución hipotónica y c) una disolución hipertónica. La célula permanece sin cambio en a), se hincha en b) y se encoge en c).*

de la izquierda al de la derecha. Si se deja el tiempo suficiente, la transferencia continúa hasta que ya no queda agua en el recipiente de la izquierda. Una fuerza semejante provoca el movimiento del disolvente puro hacia la disolución durante la ósmosis.

La presión osmótica de una disolución está dada por

$$\pi = MRT \qquad (12.8)$$

donde M es la molaridad de la disolución, R la constante de los gases (0.0821 L · atm/K · mol) y T la temperatura absoluta. La presión osmótica, π, se expresa en atm. Debido a que las mediciones de presión osmótica se llevan a cabo a temperatura constante, la concentración se expresa en unidades de molaridad, más convenientes que las de molalidad.

Al igual que la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación, la presión osmótica es directamente proporcional a la concentración de la disolución. Esto es lo que se esperaría, ya que todas las propiedades coligativas dependen sólo del número de partículas de soluto disueltas en la disolución. Si dos disoluciones tienen la misma concentración y, por tanto, tienen la misma presión osmótica, se dice que son *isotónicas*. Si dos disoluciones tienen diferente presión osmótica, se dice que la disolución de mayor concentración es *hipertónica* y la disolución más diluida se describe como *hipotónica* (figura 12.14).

A pesar de que la ósmosis es un fenómeno conocido y muy estudiado, se sabe relativamente poco acerca de cómo las membranas semipermeables detienen el paso de algunas moléculas mientras que permiten el paso de otras. En algunos casos, es simplemente por el tamaño. Una membrana semipermeable puede tener poros lo suficientemente pequeños para permitir el paso sólo de moléculas del disolvente. En otros casos, un mecanismo diferente es el responsable de la selectividad de la membrana, por ejemplo, una mayor "solubilidad" del disolvente en la membrana.

El fenómeno de la presión osmótica se manifiesta en muchas aplicaciones interesantes. Para estudiar el contenido de los eritrocitos (las células rojas de la sangre) que está protegido del medio externo por una membrana semipermeable, los bioquímicos utilizan una técnica llamada hemólisis. Los eritrocitos se colocan en una disolución hipotónica. Como ésta tiene una concentración menor que la del medio intracelular, el agua entra a las células, como se muestra en la figura 12.14*b*). Las células se hinchan y finalmente se rompen, liberando hemoglobina y otras moléculas.

La conservación casera de las compotas y jaleas proporciona otro ejemplo del uso de la presión osmótica. El uso de una gran cantidad de azúcar es esencial para el proceso de conservación porque el azúcar ayuda a matar las bacterias que provocan el botulismo. Como se muestra en la figura 12.14*c*), cuando una célula bacteriana está en una disolución hipertónica (alta concentración) de azúcar, el agua intracelular tiende a salir de la célula bacteriana hacia la disolución más concentrada, por ósmosis. Este proceso, conocido como *crenación*, hace que la célula se encoja y, finalmente, muera. La acidez natural de los frutos también inhibe el crecimiento bacteriano.

La presión osmótica también es el mecanismo principal para el transporte ascendente del agua en las plantas. Como las hojas constantemente liberan agua al aire, mediante un proceso que se denomina *transpiración*, aumenta la concentración de soluto en los fluidos de las hojas. El agua es impulsada a través del tronco, las ramas y los tallos de los árboles por presión osmótica. Se requiere de una presión de 10 a 15 atm para que el agua alcance las hojas más altas de las secuoyas de California, que llegan a medir hasta 120 m de altura. (La acción capilar, estudiada en la sección 11.3, es responsable de que el agua ascienda sólo unos cuantos centímetros.)

En el siguiente ejemplo se muestra que es factible utilizar la medición de la presión osmótica para calcular la concentración de una disolución.



Secuoyas de California.

Ejemplo 12.9 La presión osmótica promedio del agua de mar, medida en un aparato como el que se observa en la figura 12.12, es alrededor de 30.0 atm a 25°C. Calcule la concentración molar de una disolución acuosa de urea [$(NH_2)_2CO$] que es isotónica con el agua de mar.

Razonamiento y solución Una disolución de urea que es isotónica con el agua de mar tiene la misma presión osmótica, 30.0 atm. Utilizando la ecuación (12.8),

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{30.0 \text{ atm}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$= 1.23 \text{ mol/L}$$

$$= 1.23\, M$$

Problema similar: 12.65.

Ejercicio ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución de sacarosa 0.884 *M* a 16°C?

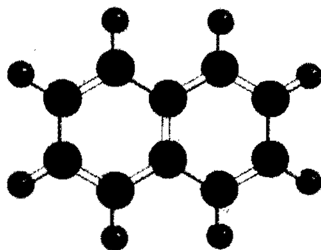
Empleo de las propiedades coligativas en la determinación de la masa molar

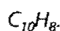
Las propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos proporcionan un medio para determinar la masa molar de un soluto. En teoría, cualquiera de las cuatro propiedades coligativas sirve para este propósito. Sin embargo, en la práctica sólo se utilizan la disminución en el punto de congelación y la presión osmótica porque son las que presentan los cambios más pronunciados. El procedimiento es como sigue. A partir de la disminución del punto de congelación o de la presión osmótica, determinados en forma experimental, es posible calcular la molalidad o la molaridad de una disolución. Conociendo la masa del soluto, se determina fácilmente su masa molar, como se demuestra con los dos ejemplos siguientes.

Ejemplo 12.10 Una muestra de 7.85 g de un compuesto con fórmula empírica C_5H_4 se disuelve en 301 g de benceno. El punto de congelación de la disolución es 1.05°C menor que el del benceno puro. ¿Cuál es la masa molar y la fórmula molecular de este compuesto?

Razonamiento y solución Este problema se resuelve en tres etapas. Primero se calcula la molalidad de la disolución, a partir de su punto de congelación. A continuación se determina el número de moles del compuesto presentes en 7.85 g. Por último, al comparar la masa molar experimental con la masa molar de la fórmula empírica, se obtiene la fórmula molecular.

A partir de la ecuación (12.7) y la tabla 12.2 se escribe





$$\text{molalidad} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.05°C}{5.12°C/m} = 0.205\ m$$

Debido a que hay 0.205 moles de soluto en 1 kg de disolvente, el número de moles de soluto en 301 g, o 0.301 kg del disolvente es

$$\frac{0.205\ \text{mol}}{1\ \cancel{\text{kg disolvente}}} \times 0.301\ \cancel{\text{kg disolvente}} = 0.0617\ \text{mol}$$

Por último, se calcula la masa molar del soluto como sigue:

$$\frac{7.85\ \text{g}}{0.0617\ \text{mol}} = 127\ \text{g/mol}$$

Problema similar: 12.59.

Como la masa formular de C_5H_4 es 64 y se encontró que la masa molar es 127 g, la fórmula molecular es $C_{10}H_8$ (naftaleno).

Ejercicio Una disolución de 0.85 g de un compuesto orgánico en 100.0 g de benceno tiene un punto de congelación de 5.16°C. ¿Cuál es la molalidad de la disolución y la masa molar del soluto?

Ejemplo 12.11 Se prepara una disolución disolviendo 35.0 g de hemoglobina (Hb) en la cantidad suficiente de agua para tener un volumen de 1 L. Si se encuentra que la presión osmótica de la disolución es de 10.0 mmHg a 25°C, calcule la masa molar de la hemoglobina.

Razonamiento y solución La información permite determinar la molaridad de la disolución. Como el volumen de la disolución es de 1 L, se puede calcular la masa molar a partir del número de moles y de la masa de Hb.

Primero se calcula la molaridad de la disolución, utilizando la ecuación (12.8)

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT}$$

$$= \frac{10.0\ \text{mmHg} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}}{(0.0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})}$$

$$= 5.38 \times 10^{-4}\ M$$

El volumen de la disolución es de 1 L, por tanto debe contener 5.38×10^{-4} moles de Hb. Se utiliza esta cantidad para calcular la masa molar:

$$\text{moles de Hb} = \frac{\text{masa de Hb}}{\text{masa molar de Hb}}$$

$$\text{masa molar de Hb} = \frac{\text{masa de Hb}}{\text{moles de Hb}}$$

$$= \frac{35.0\ \text{g}}{5.38 \times 10^{-4}\ \text{mol}}$$

$$= 6.51 \times 10^4\ \text{g/mol}$$

Problemas similares: 12.66, 12.68.

Ejercicio Una disolución de benceno que contiene 2.47 g de un polímero orgánico en 202 mL tiene una presión osmótica de 8.63 mmHg a 21°C. Calcule la masa molar del polímero.

Una presión de 10.0 mmHg, como la del ejemplo 12.11, se puede medir fácilmente y con exactitud. Por esta razón, las mediciones de presión osmótica son muy útiles para la determinación de masas molares de moléculas grandes como las proteínas. Para demostrar la mayor utilidad práctica de la presión osmótica sobre la disminución del punto de congelación, se calculará el cambio en el punto de congelación de la misma disolución de hemoglobina. Si una disolución está muy diluida, se supone que la molaridad es igual a la molalidad. (La molaridad sería igual a la molalidad si la densidad de la disolución fuera 1 g/mL.) Por tanto, a partir de la ecuación (12.7) se escribe

La densidad del mercurio es 13.6 g/mL. Por tanto, 10 mmHg corresponde a una columna de agua de 13.6 cm de altura.

$$\Delta T_f = (1.86°C/m)(5.38 \times 10^{-4}\ m)$$
$$= 1.00 \times 10^{-3}\ °C$$

La disminución del punto de congelación en un milésimo de grado es un cambio de temperatura demasiado pequeño para medirlo con exactitud. Por esta razón, la técnica de la disminución del punto de congelación es más útil para determinar la masa molar de moléculas más pequeñas y más solubles, cuya masa molar sea de 500 g o menos, debido a que la disminución del punto de congelación de sus disoluciones es mucho mayor.

12.7 Propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos

El estudio de las propiedades coligativas de electrólitos precisa de un método diferente del que se utiliza para las propiedades coligativas de los no electrólitos. La razón de esto es que los electrólitos en disolución se disocian en iones, por tanto, cuando se disuelve una unidad de un compuesto de un electrólito se separa en dos o más partículas. (Recuerde que el número de partículas de soluto es el que determina las propiedades coligativas de una disolución.) Por ejemplo, cada unidad de NaCl se disocia en dos iones, Na^+ y Cl^-. Así, las propiedades coligativas de una disolución de NaCl 0.1 *m* deben ser el doble de las de una disolución 0.1 *m* de un no electrólito, como la sacarosa. De igual manera, se debe esperar que una disolución de $CaCl_2$ 0.1 *m* cause una disminución del punto de congelación del triple que la producida por una disolución de sacarosa 0.1 *m*, porque cada $CaCl_2$ produce tres iones. Para explicar este efecto, se define una cantidad, denominada ***factor de van't Hoff***,[3] que está dada por

$$i = \frac{\text{número real de partículas en la disolución después de la disociación}}{\text{número de unidades fórmula disueltas inicialmente en la disolución}} \qquad (12.9)$$

Así, *i* debe ser 1 para todos los no electrólitos. Para los electrólitos fuertes, como NaCl y KNO_3, *i* debe ser 2 y, para electrólitos fuertes del tipo de Na_2SO_4 y $CaCl_2$, *i* debe ser 3. Como consecuencia, las ecuaciones de las propiedades coligativas deben modificarse como sigue:

Cada unidad de NaCl o de KNO_3 que se disocia produce dos iones ($i = 2$); cada unidad de Na_2SO_4 o de $MgCl_2$ que se disocia produce tres iones ($i = 3$).

$$\Delta T_b = iK_bm \qquad (12.10)$$

$$\Delta T_f = iK_fm \qquad (12.11)$$

$$\pi = iMRT \qquad (12.12)$$

En realidad, las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos son más pequeñas de lo que se espera porque, a concentraciones elevadas, intervienen las fuerzas electrostáticas y forman pares iónicos. Un ***par iónico*** está formado por *uno o más cationes y uno o más aniones unidos mediante fuerzas electrostáticas.* La presencia de un par iónico reduce el número de partículas en disolución, lo que conduce a la disminución de

[3] Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911). Químico holandés. Uno de los químicos más prominentes de su época, van't Hoff realizó trabajos importantes en termodinámica, estructura molecular y actividad óptica y en la química de las disoluciones. En 1901 recibió el primer premio Nobel de Química.

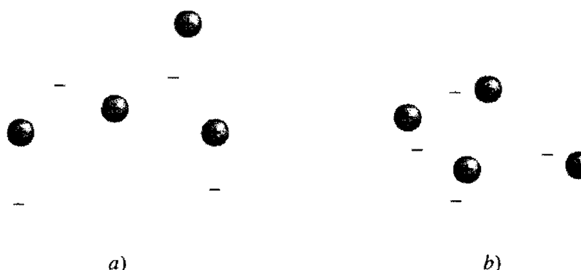


FIGURA 12.15 *a) Iones libres y b) pares iónicos en disolución. El par iónico no tiene una carga neta y por tanto no puede conducir la electricidad en disolución.*

Tabla 12.3 Factor de van't Hoff de disoluciones 0.0500 *M* de electrólitos a 25°C

Electrólito	*i* (Medido)	*i* (Calculado)
Sacarosa*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
MgSO4	1.3	2.0
MgCl2	2.7	3.0
FeCl3	3.4	4.0

*La sacarosa es un no electrólito. Se incluye aquí sólo con fines comparativos.

las propiedades coligativas (figura 12.15). Los electrólitos que contienen con múltiples cargas como Mg^{2+}, Al^{3+}, SO_4^{2-} y PO_4^{3-} tienen mayor tendencia a formar pares iónicos que los electrólitos como NaCl y KNO_3, que constan de iones con una sola carga.

La tabla 12.3 presenta los valores de *i*, medidos experimentalmente, y los valores calculados suponiendo una disociación completa. Como se observa, son muy parecidos pero no idénticos, lo que indica que es apreciable la formación de pares iónicos en disoluciones de esa concentración.

Como se verá en el siguiente ejemplo, el factor de van't Hoff se determina a partir de la medición de las propiedades coligativas.

Ejemplo 12.12 La presión osmótica de una disolución de yoduro de potasio (KI) 0.010 *M* a 25°C es 0.465 atm. Calcule el factor de van't Hoff para el KI a esta concentración.

Razonamiento y solución Si el KI estuviera totalmente disociado en iones libres, la presión osmótica de la disolución sería 2(0.010 *M*)(0.0821 L · atm/K · mol)(298K) = 0.489 atm. Debido a que la presión osmótica observada es de 0.465 atm, significa que hay un cierto grado de formación de pares iónicos. A partir de la ecuación (12.12) se tiene

$$\begin{aligned} i &= \frac{\pi}{MRT} \\ &= \frac{0.465 \text{ atm}}{(0.010\,M)(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} \\ &= 1.90 \end{aligned}$$

Problema similar: 12.81.

Ejercicio La disminución del punto de congelación de una disolución de $MgSO_4$ 0.100 *m* es de 0.225°C. Calcule el factor de van't Hoff del $MgSO_4$ a esta concentración.

En la sección La química en acción de la página 494 se describen tres técnicas físicas para obtener un disolvente puro (agua) a partir de una disolución (agua de mar).

12.8 Coloides

Las disoluciones estudiadas hasta aquí son verdaderas mezclas homogéneas. Ahora se considerará lo que sucede si se adiciona arena a un recipiente con agua y se agita. Al principio, las partículas de arena quedan suspendidas, pero poco a poco se depositan en el fondo. Éste es un ejemplo de una mezcla heterogénea. Entre estos dos extremos hay un estado intermedio que se llama suspensión coloidal o, simplemente, coloide. Un ***coloide*** es *una dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) entre un medio dispersor, formado por otra sustancia.* Las partículas coloidales son mucho más grandes que las moléculas de los solutos comunes; miden entre 1×10^3 pm a 1×10^6 pm. Una suspensión coloidal también carece de la homogeneidad de una disolución común. La fase dispersa y el medio dispersor pueden ser gases, líquidos, sólidos o una combinación de diferentes fases, como se muestra en la tabla 12.4.

Algunos coloides son muy conocidos. Un *aerosol* consiste en pequeñas gotas de un líquido o partículas de un sólido dispersas en un gas. Como ejemplos están la niebla y el humo. La mayonesa, que se hace incorporando pequeñas gotas de aceite en agua, es un ejemplo de una *emulsión*, que consiste en gotas de un líquido dispersas en otro líquido. La leche de magnesia es un ejemplo de un *sol*, una suspensión de partículas sólidas en un líquido.

Una forma de distinguir una disolución de un coloide es mediante el *efecto Tyndall.*[4] Cuando un rayo de luz pasa a través de un coloide, es dispersado por el medio (figura 12.16). Dicha dispersión no se observa con las disoluciones comunes porque las moléculas del

Tabla 12.4 Tipos de coloides

Medio dispersor	Fase dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Bruma, niebla
Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Sólido	Sol	Leche de magnesia
Sólido	Gas	Espuma	Espumas plásticas
Sólido	Líquido	Gel	Gelatina, mantequilla
Sólido	Sólido	Sol sólido	Algunas aleaciones (acero), piedras preciosas (vidrio con metales dispersos)

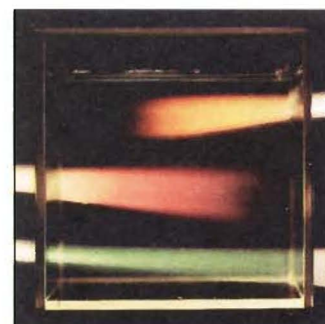


FIGURA 12.16 *Tres rayos de luz blanca que pasan a través de un coloide de partículas de azufre en agua cambian a anaranjado, rosa y verde azulado. Los colores que se producen dependen del tamaño de las partículas y también de la posición del observador. Cuanto más pequeñas y dispersas están las partículas, menor es la longitud de onda (y es más azul).*

[4] John Tyndall (1820-1893). Físico británico. Tyndall realizó trabajos importantes sobre magnetismo y explicó el movimiento de los glaciares.

Desalinización

A través de los siglos, los científicos han buscado formas de eliminar las sales del agua de mar, proceso denominado *desalinización*, para aumentar el suministro de agua potable. Los océanos son una disolución acuosa enorme y extremadamente compleja. Hay alrededor de 1.5×10^{21} L de agua en los océanos, de la cual el 3.5% (en masa) está constituido por material disuelto. En la siguiente tabla se muestra la concentración de siete sustancias que, juntas, representan más del 99% de los constituyentes disueltos en el agua de los océanos. En una era en la que los astronautas han pisado la superficie lunar y se han logrado avances espectaculares en la ciencia y en la medicina, la desalinización parece un objetivo bastante simple. Sin embargo, la tecnología es muy costosa. Es una paradoja interesante que, en una sociedad tecnológica, lograr algo tan sencillo como la desalinización a un costo socialmente aceptable resulte tan difícil como alcanzar algo tan complejo como enviar un astronauta a la Luna.

Composición del agua de mar

Iones	g/kg de agua de mar
Cloruro (Cl^-)	19.35
Sodio (Na^+)	10.76
Sulfato (SO_4^{2-})	2.71
Magnesio (Mg^{2+})	1.29
Calcio (Ca^{2+})	0.41
Potasio (K^+)	0.39
Bicarbonato (HCO_3^-)	0.14

Destilación

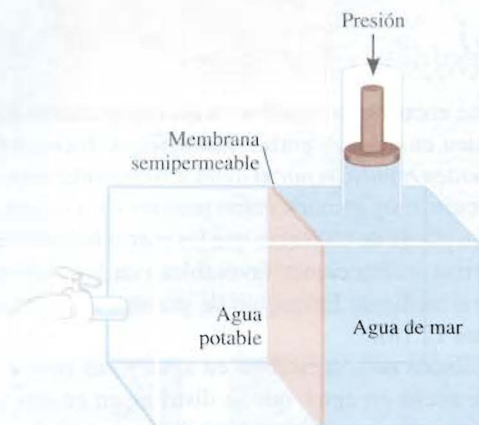
El método más antiguo de desalinización, la destilación, produce más del 90% de los casi 500 millones de galones diarios de la capacidad de los sistemas de desalinización que operan a nivel mundial. El proceso implica la evaporación del agua de mar y la condensación del vapor de agua pura. La mayoría de los sistemas de destilación utilizan energía térmica. Se han hecho intentos para reducir el costo, entre los que se incluye el uso de la radiación solar como fuente de energía. Esta propuesta es atractiva porque la luz solar normalmente es más intensa en las zonas áridas, donde la necesidad de agua también es mayor. Sin embargo, a pesar de los enormes esfuerzos de investigación y desarrollo, aún persisten diversos problemas de ingeniería y los "alambiques solares" todavía no operan a gran escala.



Un alambique solar para la desalinización del agua de mar.

Congelación

La desalinización por congelación también se ha desarrollado durante muchos años, pero no ha llegado a ser accesible comercialmente. Este método se basa en el hecho de que cuando se congela una disolución acuosa (en este caso, agua de mar) el sólido que se separa de la disolución es agua casi pura. Así, los cristales de hielo obtenidos del agua de mar congelada en las plantas de desalinización podría decantarse y derretirse para producir agua utilizable. La principal ventaja de la congelación, comparada con la destilación, es el bajo consumo de energía. El calor de evaporación del agua es 40.79 kJ/mol, mientras que el calor de fusión es sólo de 6.01 kJ/mol. Algunos científicos han sugerido que una solución parcial para la escasez de agua en California sería remolcar los témpanos desde el Ártico hasta la

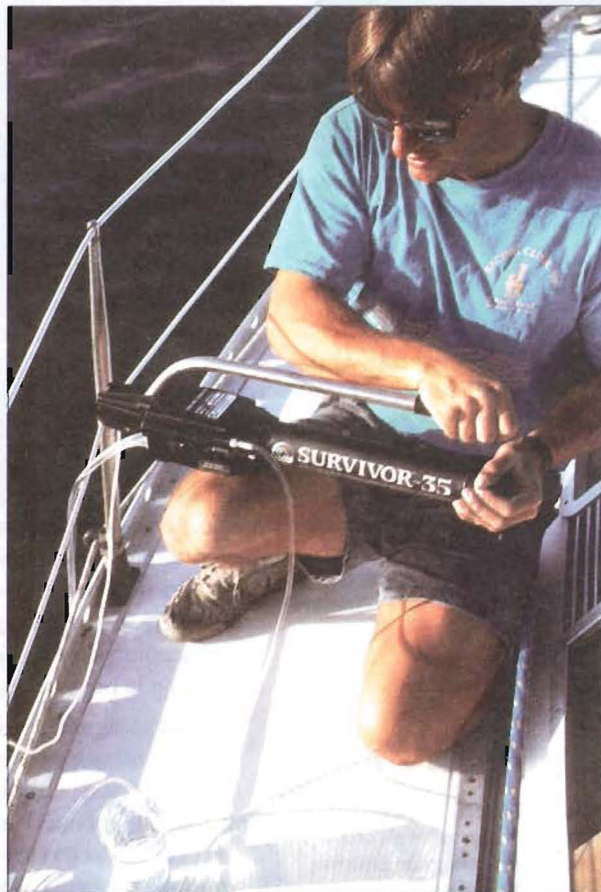


Ósmosis inversa. Al aplicar suficiente presión en el lado de la disolución, se puede hacer que fluya el agua potable de derecha a izquierda. La membrana semipermeable permite el paso de las moléculas de agua pero no el de los iones disueltos.

costa oeste. Las principales desventajas de la congelación están asociadas con el lento crecimiento de los cristales de hielo y con la eliminación de los depósitos salinos de los cristales.

Ósmosis inversa

Tanto la destilación como la congelación implican cambios de fase que demandan mucha energía. Por otra parte, la desalinización por ósmosis inversa no implica un cambio de fase y es más viable desde el punto de vista económico. La *ósmosis inversa* utiliza alta presión para forzar el paso del agua de una disolución concentrada a una menos concentrada a través de una membrana semipermeable. La presión osmótica del agua de mar es aproximadamente de 30 atm, presión que se debe aplicar a la disolución salina para impedir el flujo del agua de izquierda a derecha. Si se aumenta la presión de la disolución salina a más de 30 atm, el flujo osmótico se invierte y el agua pura pasará desde la disolución al compartimiento de la izquierda, a través de la membrana. La desalinización por ósmosis inversa es mucho más barata que la destilación y elimina las dificultades técnicas asociadas con la congelación. El principal obstáculo para este método es el desarrollo de una membrana que sea permeable al agua pero no a otras sustancias disueltas y que pueda utilizarse a gran escala durante periodos prolongados en condiciones de alta presión. Una vez que se haya resuelto este problema, y al parecer está a punto de resolverse, la ósmosis inversa se convertirá en la principal técnica para la desalinización.



Un pequeño aparato de ósmosis inversa permite a una persona obtener agua potable a partir de agua de mar.



FIGURA 12.17 *Dispersión de la luz solar por las partículas de polvo del aire.*

soluto son demasiado pequeñas para interactuar con la luz visible. Otra demostración del efecto Tyndall es la dispersión de la luz del Sol causada por el polvo o el humo en el ambiente (figura 12.17).

Coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos

Entre los coloides más importantes se encuentran aquellos en los que el medio dispersor es el agua. Dichos coloides se dividen en dos categorías, ***hidrofílicos***, o *con atracción por el agua*, e ***hidrofóbicos***, o *que sienten repulsión por el agua*. Los coloides hidrofílicos son disoluciones que contienen moléculas muy grandes, como proteínas. En la fase acuosa, una proteína como la hemoglobina se pliega de tal forma que las partes hidrofílicas de la molécula, las partes capaces de formar interacciones favorables con las moléculas de agua a través de fuerzas ion-dipolo o mediante formación de puentes de hidrógeno, se encuentran en la parte externa (figura 12.18).

En general, los coloides hidrofóbicos no son estables en agua y sus partículas forman conglomerados, como gotas de aceite en agua, que se distribuyen en una película oleosa en la superficie del agua. Sin embargo, pueden estabilizarse por *adsorción* de iones en su superficie (figura 12.19). (La adsorción se refiere a la adherencia a una superficie. Es diferente a la absorción ya que esta última significa el paso al interior del medio.) Estos iones adsorbidos interactúan con el agua, estabilizando así el coloide. Al mismo tiempo, la repulsión electrostática entre las partículas evita que se junten. Las partículas de tierra en ríos y arroyos son partículas hidrofóbicas que se estabilizan de esta manera. Cuando el agua dulce llega al mar, se neutralizan las cargas de las partículas por el medio rico en sales, y dichas partículas se agrupan formando el cieno que se observa en la boca del río.

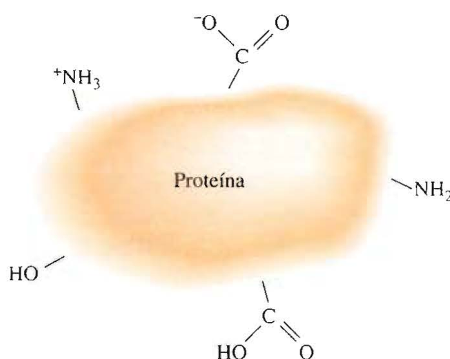


FIGURA 12.18 *Los grupos hidrofílicos de la superficie de una molécula grande, como una proteína, estabilizan dicha molécula en agua. Observe que todos estos grupos pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.*

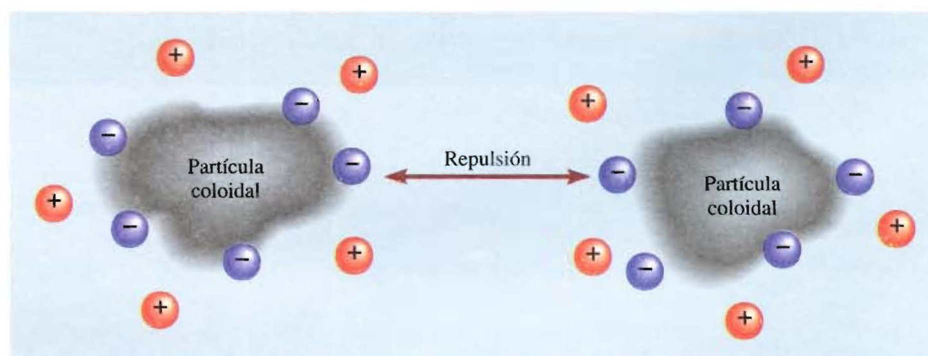
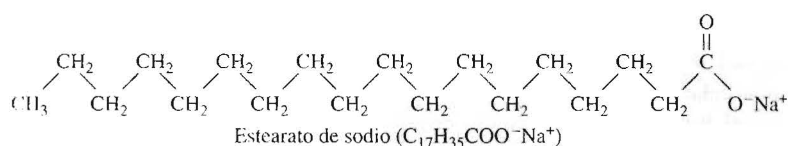
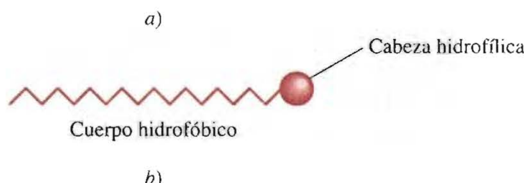


FIGURA 12.19 *Diagrama que muestra la estabilización de los coloides hidrofóbicos. Los iones negativos se adsorben en la superficie y la repulsión entre cargas iguales evita que se agrupen las partículas.*



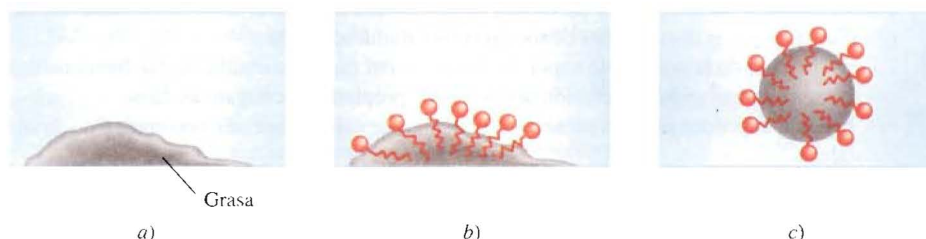
Estearato de sodio ($C_{17}H_{35}COO^-Na^+$)

a)



b)

FIGURA 12.20 *a) Una molécula de estearato de sodio. b) Representación simplificada de la molécula en donde se muestran la cabeza hidrofílica y el cuerpo hidrofóbico.*



a) *b)* *c)*

FIGURA 12.21 *Acción limpiadora del jabón. a) La grasa (sustancia aceitosa) no es soluble en agua. b) Cuando se agrega jabón al agua, el cuerpo no polar de las moléculas del jabón se disuelve en la grasa. c) Finalmente, la grasa se elimina en forma de una emulsión. Observe que ahora cada gota de aceite tiene una parte externa iónica que es hidrofílica.*

Otra forma de estabilización de los coloides hidrofóbicos es por la presencia de otros grupos hidrofílicos en su superficie. Considere el estearato de sodio, una molécula de jabón que tiene una cabeza polar y un largo cuerpo de hidrocarburo, que es no polar (figura 12.20). La acción de limpieza del jabón es el resultado de la naturaleza dual del cuerpo hidrofóbico y el extremo con el grupo polar. El cuerpo hidrocarbonado es altamente soluble en sustancias aceitosas, las cuales también son no polares, mientras que el grupo iónico —COO^- permanece fuera de la superficie aceitosa. Cuando una gota de aceite es rodeada por suficientes moléculas de jabón, como se observa en la figura 12.21, el sistema completo se estabiliza en el agua porque la parte externa es altamente hidrofílica. Así es como se eliminan las sustancias grasosas por la acción del jabón.

Ecuaciones clave

- $\text{molalidad } (m) = \dfrac{\text{moles de soluto}}{\text{masa del disolvente (kg)}}$ (12.2) Cálculo de la molalidad de una disolución.
- $c = kP$ (12.3) Ley de Henry para calcular la solubilidad de los gases.
- $P_1 = X_1P_1^\circ$ (12.4) Ley de Raoult que relaciona la presión de vapor de un líquido con su presión de vapor en una disolución.
- $\Delta P = X_2P_1^\circ$ (12.5) Disminución de la presión de vapor en términos de la concentración de una disolución.
- $\Delta T_b = K_bm$ (12.6) Elevación del punto de ebullición.
- $\Delta T_f = K_fm$ (12.7) Disminución del punto de congelación.
- $\pi = MRT$ (12.8) Presión osmótica de una disolución.
- $i = \dfrac{\text{número real de partículas en la disolución tras la disociación}}{\text{número de unidades fórmula disueltas inicialmente en la disolución}}$ (12.9) Cálculo del factor de van't Hoff para la disolución de un electrólito.

Resumen de hechos y conceptos

1. Las disoluciones son mezclas homogéneas de dos o más sustancias, que pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas.
2. La facilidad de disolución de un soluto en un disolvente depende de las fuerzas intermoleculares. La energía y el desorden que resulta cuando se mezclan las moléculas del soluto y el disolvente para formar una disolución son las fuerzas que impulsan el proceso de disolución.
3. La concentración de una disolución se puede expresar en porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad. La elección de las unidades dependerá de las circunstancias.
4. En general, el aumento de temperatura aumenta la solubilidad de sustancias sólidas y líquidas y disminuye la solubilidad de los gases en agua.
5. De acuerdo con la ley de Henry, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la disolución.
6. La ley de Raoult establece que la presión parcial de una sustancia A sobre una disolución es igual a la fracción molar de A (X_A) multiplicada por la presión parcial de A pura (P_A°). Una disolución ideal obedece la ley de Raoult en cualquier intervalo de concentraciones. En la práctica, muy pocas disoluciones tienen un comportamiento ideal.
7. La disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica son propiedades coligativas de las disoluciones, es decir, dependen sólo del número de partículas de soluto que están presentes y no de su naturaleza.
8. En las disoluciones de electrólitos, las interacciones entre los iones conducen a la formación de pares iónicos. El factor de van't Hoff proporciona una medida del grado de disociación de los electrólitos en disolución.
9. Un coloide es una dispersión de partículas (aproximadamente de 1×10^3 pm a 1×10^6 pm) de una sustancia en otra. Un coloide se diferencia de una disolución por el efecto Tyndall, que es la dispersión de la luz visible por las partículas coloidales. Los coloides en agua se clasifican como coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos.

Palabras clave

Coloide, p. 493
Cristalización, p. 468
Cristalización fraccionada, p. 475
Destilación fraccionada, p. 482
Disminución del punto de congelación (ΔT_f), p. 485
Disolución ideal, p. 482
Disolución no saturada, p. 468
Disolución saturada, p. 468
Disolución sobresaturada, p. 468
Elevación del punto de ebullición (ΔT_b), p. 484
Factor de van't Hoff (i), p. 491
Hidrofílico, p. 496
Hidrofóbico, p. 496
Ley de Henry, p. 477
Ley de Raoult, p. 480
Membrana semipermeable, p. 487
Miscible, p. 470
Molalidad, p. 472
No volátil, p. 480
Ósmosis, p. 487
Par iónico, p. 491
Porcentaje en masa, p. 471
Presión osmótica (π), p. 487
Propiedades coligativas, p. 479
Solvatación, p. 470
Volátil, p. 481

Preguntas y problemas

Tipos de disoluciones

Preguntas de repaso

12.1 Distinga entre una disolución no saturada, una disolución saturada y una disolución sobresaturada.

12.2 ¿A partir de qué tipo de disolución, de las mencionadas en la pregunta 12.1, puede ocurrir cristalización o precipitación? ¿Cuál es la diferencia entre un cristal y un precipitado?

Visión molecular del proceso de disolución

Preguntas de repaso

12.3 Describa brevemente el proceso de disolución a nivel molecular. Utilice como ejemplo la disolución de un sólido en un líquido.

12.4 A partir de las fuerzas intermoleculares, explique el significado de "lo semejante disuelve a lo semejante".

12.5 ¿Qué es la solvatación? ¿Cuáles son los factores que influyen en el grado de solvatación? Proporcione dos ejemplos de solvatación; incluya uno relacionado con la interacción ion-dipolo, y otro, en el que intervengan fuerzas de dispersión.

12.6 Como es sabido, algunos procesos de disolución son endotérmicos y otros son exotérmicos. Proponga una interpretación molecular de esta diferencia.

12.7 Explique por qué el proceso de disolución invariablemente conduce a un aumento en el desorden.

12.8 Describa los factores que afectan la solubilidad de un sólido en un líquido. ¿Qué significa decir que dos líquidos son miscibles?

Problemas

12.9 ¿Por qué el naftaleno ($C_{10}H_8$) es más soluble en benceno que el CsF?

12.10 Explique por qué el etanol (C_2H_5OH) no es soluble en ciclohexano (C_6H_{12}).

12.11 Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de solubilidad en agua: O_2, LiCl, Br_2, metanol (CH_3OH).

12.12 Explique las variaciones de la solubilidad en agua de los alcoholes que se presentan a continuación:

Compuesto	Solubilidad en agua (g/100 g) a 20°C
CH_3OH	∞
CH_3CH_2OH	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	9
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	2.7

(*Nota*: ∞ significa que el alcohol y el agua son completamente miscibles en todas las proporciones.)

Unidades de concentración

Preguntas de repaso

12.13 Defina los siguientes términos de concentración y especifique sus unidades: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad, molalidad. Compare sus ventajas y sus desventajas.

12.14 Describa brevemente los pasos que se requieren para la conversión entre molaridad, molalidad y porcentaje en masa.

Problemas

12.15 Calcule el porcentaje en masa de soluto en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) 5.50 g de NaBr en 78.2 g de disolución, *b*) 31.0 g de KCl en 152 g de agua, *c*) 4.5 g de tolueno en 29 g de benceno.

12.16 Calcule la cantidad de agua (en gramos) que se debe agregar a *a*) 5.00 g de urea $(NH_2)_2CO$ para preparar una disolución al 16.2% en masa y *b*) 26.2 g de $MgCl_2$ para preparar una disolución al 1.5% en masa.

12.17 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 14.3 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 676 g de agua, *b*) 7.20 moles de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) en 3 546 g de agua.

12.18 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) disolución de NaCl 2.50 *M* (densidad de la disolución = 1.08 g/mL), *b*) disolución de KBr al 48.2% en masa.

12.19 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) disolución de azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 1.22 *M* (densidad de la disolución = 1.12 g/mL), *b*) disolución de NaOH 0.87 *M* (densidad de la disolución = 1.04 g/mL), *c*) disolución de $NaHCO_3$ 5.24 *M* (densidad de la disolución = 1.19 g/mL).

12.20 Para disoluciones diluidas, en las que la densidad de la disolución es aproximadamente igual a la del disolvente puro, la molaridad de la disolución es igual a su molalidad. Demuestre que este enunciado es válido para una disolución acuosa de urea, $(NH_2)_2CO$, 0.010 *M*.

12.21 El contenido de alcohol de un licor se expresa en términos de la "prueba", que se define como el doble del porcentaje en volumen de etanol (C_2H_5OH) presente. Calcule el número de gramos de alcohol presente en 1.00 L de ginebra "prueba 75". La densidad del etanol es 0.798 g/mL.

12.22 El ácido sulfúrico concentrado que se utiliza en el laboratorio es H_2SO_4 al 98.0% en masa. Calcule la molalidad y la molaridad de la disolución ácida. La densidad de la disolución es 1.83 g/mL.

12.23 Calcule la molaridad y la molalidad de una disolución de NH_3 preparada con 30.0 g de NH_3 en 70.0 g de agua. La densidad de la disolución es 0.982 g/mL.

12.24 La densidad de una disolución acuosa que contiene 10.0% en masa de etanol (C_2H_5OH) es 0.984 g/mL. *a*) Calcule la molalidad de esta disolución. *b*) Calcule su molaridad. *c*) ¿Qué volumen de la disolución contendrá 0.125 moles de etanol?

Efecto de la temperatura en la solubilidad

Preguntas de repaso

12.25 ¿Cómo cambia la solubilidad de la mayoría de los compuestos iónicos en agua con la temperatura? ¿Con la presión?

12.26 Describa el proceso de cristalización fraccionada y su aplicación.

Problemas

12.27 Una muestra de 3.20 g de una sal se disuelve en 9.10 g de agua para formar una disolución saturada a 25°C. ¿Cuál es la solubilidad (en g de sal/100 g de H_2O) de la sal?

12.28 La solubilidad del KNO_3 es de 155 g por 100 g de agua a 75°C, y de 38.0 g a 25°C. ¿Cuál es la masa (en gramos) de KNO_3 que cristalizará al enfriar exactamente 100 g de esta disolución saturada de 75°C a 25°C?

12.29 Una muestra de 50 g de $KClO_3$ impuro (solubilidad = 7.1 g por 100 g de H_2O a 20°C) está contaminada con 10% de KCl (solubilidad = 25.5 g por 100 g de H_2O a 20°C). Calcule la cantidad mínima de agua a 20°C necesaria para disolver todo el KCl de la muestra. ¿Qué cantidad de

$KClO_3$ quedará después de este tratamiento? (Suponga que las solubilidades no cambian por la presencia de otro compuesto.)

Solubilidad de gases

Preguntas de repaso

12.30 Analice los factores que influyen en la solubilidad de un gas en un líquido.

12.31 ¿Qué es la contaminación térmica? ¿Por qué representa un peligro para la vida acuática?

12.32 ¿Cuál es la ley de Henry? Defina cada término de la ecuación y especifique sus unidades. ¿Cómo se explicaría la ley en términos de la teoría cinética molecular de los gases? Proporcione dos excepciones a la ley de Henry.

12.33 Un estudiante observa dos recipientes con agua. Uno de los recipientes se calienta a 30°C y el otro a 100°C. En cada caso, se forman burbujas en el agua. ¿Tienen el mismo origen estas burbujas? Justifique su respuesta.

12.34 Un hombre compró un pez dorado en una tienda de mascotas. Cuando regresó a casa, puso el pez dorado en una pecera con agua recién hervida, que fue enfriada rápidamente. Pocos minutos después encontró muerto al pez. Explique qué le sucedió al pez.

Problemas

12.35 Un recipiente con agua se satura, inicialmente, con aire disuelto. Explique lo que ocurre cuando se burbujea He gaseoso a 1 atm en la disolución, durante mucho tiempo.

12.36 Un minero que trabajaba a 260 m por debajo del nivel del mar destapó una bebida carbonatada durante su almuerzo. Para su sorpresa, la bebida sabía bastante insípida. Un poco después, el minero tomó un elevador hacia la superficie. Durante el ascenso no pudo dejar de eructar. ¿Por qué?

12.37 La solubilidad del CO_2 en agua a 25°C y 1 atm es 0.034 mol/L. ¿Cuál será su solubilidad en condiciones atmosféricas? (La presión parcial del CO_2 en el aire es 0.0003 atm.) Suponga que el CO_2 obedece la ley de Henry.

12.38 La solubilidad del N_2 en la sangre a 37°C y a una presión parcial de 0.80 atm es 5.6×10^{-4} mol/L. Un buzo marino respira aire comprimido con una presión parcial de N_2 igual a 4.0 atm. Suponga que el volumen total de sangre en el cuerpo es de 5.0 L. Calcule la cantidad de N_2 gaseoso desprendido (en litros, a 37°C y 1 atm) cuando el buzo regresa a la superficie del agua, en donde la presión parcial del N_2 es 0.80 atm.

Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos

Preguntas de repaso

12.39 ¿Qué son las propiedades coligativas? ¿Cuál es el significado de la palabra "coligativa" en este contexto?

12.40 Proporcione dos ejemplos de *a*) un líquido volátil y *b*) un líquido no volátil.

12.41 Escriba la ecuación que representa la ley de Raoult y explíquela con palabras.

12.42 Utilice una disolución de benceno en tolueno para explicar el significado de una disolución ideal.

12.43 Escriba las ecuaciones que relacionan el aumento del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación con la concentración de la disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.

12.44 ¿Cómo se relaciona la disminución de la presión de vapor con el aumento del punto de ebullición de una disolución?

12.45 Utilice un diagrama de fases para mostrar la diferencia en los puntos de congelación y de ebullición entre una disolución acuosa de urea y el agua pura.

12.46 ¿Qué es la ósmosis? ¿Qué es una membrana semipermeable?

12.47 Escriba la ecuación que relaciona la presión osmótica con la concentración de una disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.

12.48 ¿Qué se quiere decir cuando se afirma que la presión osmótica de una muestra de agua de mar es de 25 atm a cierta temperatura?

12.49 Explique por qué se utiliza la molalidad para los cálculos de aumento del punto de ebullición y disminución del punto de congelación, y por qué la molaridad se utiliza para los cálculos de presión osmótica.

12.50 Describa cómo se utilizarían las mediciones de la disminución del punto de congelación y de presión osmótica para determinar la masa molar de un compuesto. ¿Por qué no se utilizan para este propósito el aumento del punto de ebullición y la disminución de la presión de vapor?

Problemas

12.51 Se prepara una disolución disolviendo 396 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 624 g de agua. ¿Cuál es la presión de vapor de esta disolución a 30°C? (La presión de vapor del agua es 31.8 mmHg a 30°C.)

12.52 ¿Cuántos gramos de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se deben agregar a 552 g de agua para obtener una disolución cuya presión de vapor sea 2.0 mmHg menor que la del agua pura a 20°C? (La presión de vapor del agua a 20°C es 17.5 mmHg.)

12.53 La presión de vapor del benceno es 100.0 mmHg a 26.1°C. Calcule la presión de vapor de una disolución que contiene 24.6 g de alcanfor ($C_{10}H_{16}O$) disueltos en 98.5 g de benceno. (El alcanfor es un sólido poco volátil.)

12.54 Las presiones de vapor del etanol (C_2H_5OH) y del 1-propanol (C_3H_7OH) a 35°C son 100 mmHg y 37.6 mmHg, respectivamente. Suponga un comportamiento ideal y calcule las presiones parciales de etanol y 1-propanol a 35°C, sobre una disolución de etanol en 1-propanol, en la que la fracción molar del etanol es 0.300.

12.55 La presión de vapor del etanol (C_2H_5OH) a 20°C es 44 mmHg, y la presión de vapor del metanol (CH_3OH) a la misma temperatura es 94 mmHg. Se prepara una mezcla de 30.0 g de metanol y 45.0 g de etanol (se supone un comportamiento ideal). *a*) Calcule la presión de vapor del metanol y del etanol en esta disolución a 20°C. *b*) Calcule la fracción molar del metanol y del etanol en el vapor de la disolución a 20°C. *c*) Sugiera un método para separar los dos componentes de la disolución.

12.56 ¿Cuántos gramos de urea $[(NH_2)_2CO]$ se deben agregar a 450 g de agua para obtener una disolución con una presión

de vapor 2.50 mmHg menor que la del agua pura, a 30°C? (La presión de vapor del agua a 30°C es 31.8 mmHg.)

12.57 ¿Cuáles son el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución de naftaleno 2.47 *m* en benceno? (El punto de ebullición y el punto de congelación del benceno son 80.1°C y 5.5°C, respectivamente.)

12.58 Una disolución acuosa contiene el aminoácido glicina (NH_2CH_2COOH). Suponiendo que el ácido no se ioniza en el agua, calcule la molalidad de la disolución si se congela a −1.1°C.

12.59 Las feromonas son compuestos que secretan las hembras de muchas especies de insectos para atraer a los machos. Uno de estos compuestos contiene 80.78% de C, 13.56% de H y 5.66% de O. Una disolución de 1.00 g de esta feromona en 8.50 g de benceno se congela a 3.37°C. ¿Cuál es la fórmula molecular y la masa molar del compuesto? (El punto de congelación normal del benceno puro es 5.50°C.)

12.60 El análisis elemental de un sólido orgánico extraído de la goma arábiga (una sustancia chiclosa que se utiliza en pegamentos, tintas y productos farmacéuticos) mostró que contenía 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O. Una disolución de 0.650 g del sólido en 27.8 g del disolvente bifenilo tuvo una disminución del punto de congelación de 1.56°C. Calcule la masa molar y la fórmula molecular del sólido. (K_f para el bifenilo es 8.00°C/*m*.)

12.61 ¿Cuántos litros del anticongelante etilenglicol [$CH_2(OH)CH_2(OH)$] se deben agregar al radiador de un automóvil que contiene 6.50 L de agua, si la temperatura invernal más baja en la región es −20°C? Calcule el punto de ebullición de esta mezcla agua-etilenglicol. (La densidad del etilenglicol es 1.11 g/mL.)

12.62 Se prepara una disolución condensando 4.00 L de un gas, medido a 27°C y 748 mmHg de presión, en 58.0 g de benceno. Calcule el punto de congelación de esta disolución.

12.63 La masa molar del ácido benzoico (C_6H_5COOH), determinada midiendo la disminución del punto de congelación del benceno, es el doble de la que se espera para la fórmula molecular $C_7H_6O_2$. Sugiera una explicación para esta aparente anomalía.

12.64 Una disolución de 2.50 g de un compuesto, cuya fórmula empírica es C_6H_5P, en 25.0 g de benceno se congela a 4.3°C. Calcule la masa molar del soluto y su fórmula molecular.

12.65 ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución acuosa de urea [$(NH_2)_2CO$] 1.36 *M* a 22.0°C?

12.66 Una disolución que contiene 0.8330 g de un polímero de estructura desconocida en 170.0 mL de un disolvente orgánico mostró una presión osmótica de 5.20 mmHg a 25°C. Determine la masa molar del polímero.

12.67 Se disuelve en agua una muestra de 7.480 g de un compuesto orgánico para obtener 300.0 mL de disolución. La disolución tiene una presión osmótica de 1.43 atm a 27°C. El análisis de este compuesto muestra que contiene 41.8% de C, 4.7% de H, 37.3% de O y 16.3% de N. Calcule la fórmula molecular del compuesto.

12.68 Una disolución de 6.85 g de un carbohidrato en 100.0 g de agua tiene una densidad de 1.024 g/mL y una presión osmótica de 4.61 atm a 20.0°C. Calcule la masa molar del carbohidrato.

Propiedades coligativas de disoluciones de electrólitos

Preguntas de repaso

12.69 ¿Por qué el análisis de las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos es más complicado que el de las disoluciones de no electrólitos?

12.70 ¿Qué son los pares iónicos? ¿Qué efecto tiene la formación de pares iónicos en las propiedades coligativas de una disolución? ¿Cómo está relacionada la facilidad de formación de pares iónicos con *a*) las cargas de los iones, *b*) el tamaño de los iones, *c*) la naturaleza del disolvente (polar contra no polar), *d*) la concentración?

12.71 Indique, en cada uno de los siguientes pares de compuestos, cuál tiene mayor facilidad para formar pares iónicos en agua: *a*) NaCl o Na_2SO_4, *b*) $MgCl_2$ o $MgSO_4$, *c*) LiBr o KBr.

12.72 ¿Qué es el factor de van't Hoff? ¿Qué información proporciona?

Problemas

12.73 ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene *a*) mayor punto de ebullición, *b*) mayor punto de congelación y *c*) menor presión de vapor: $CaCl_2$ 0.35 *m* o urea 0.90 *m*? Justifique su respuesta. Suponga disociación completa.

12.74 Considere dos disoluciones acuosas, una de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) y otra de ácido nítrico (HNO_3). Ambas disoluciones se congelan a −1.5°C. ¿Qué otras propiedades tienen en común estas disoluciones?

12.75 Acomode las siguientes disoluciones en orden decreciente de punto de congelación: Na_3PO_4 0.10 *m*; NaCl 0.35 *m*; $MgCl_2$ 0.20 *m*; $C_6H_{12}O_6$, 0.15 *m*; CH_3COOH 0.15 *m*.

12.76 Acomode las siguientes disoluciones acuosas en orden decreciente de punto de congelación y explique el razonamiento seguido: HCl 0.50 *m*, glucosa 0.50 *m*, ácido acético 0.50 *m*.

12.77 ¿Cuáles son los puntos de congelación y de ebullición de las siguientes disoluciones? *a*) 21.2 g de NaCl en 135 mL de agua, *b*) 15.4 g de urea en 66.7 mL de agua.

12.78 La presión de vapor del agua pura a 25°C es 23.76 mmHg y la del agua de mar es 22.98 mmHg. Suponiendo que el agua de mar sólo contiene NaCl, calcule su concentración molal.

12.79 Tanto el NaCl como el $CaCl_2$ se utilizan para derretir el hielo de las carreteras y banquetas durante el invierno. ¿Qué ventajas tienen estas sustancias sobre la sacarosa o la urea en la disminución del punto de congelación del agua?

12.80 Una disolución de NaCl al 0.86% en masa se denomina "suero fisiológico" porque su presión osmótica es igual a la de la disolución de las células sanguíneas. Calcule la presión osmótica de esta disolución a la temperatura normal del cuerpo (37°C). Observe que la densidad de la disolución salina es 1.005 g/mL.

12.81 Las presiones osmóticas de las disoluciones de $CaCl_2$ y de urea 0.010 *M*, a 25°C son 0.605 atm y 0.245 atm, respectivamente. Calcule el factor de van't Hoff para la disolución de $CaCl_2$.

12.82 Calcule la presión osmótica de una disolución de $MgSO_4$ 0.0500 *M* a 25°C. (*Sugerencia:* véase la tabla 12.3.)

Coloides

Preguntas de repaso

12.83 ¿Qué son los coloides? Consulte la tabla 12.4. ¿Por qué no hay coloides en los que tanto la fase dispersa como el medio dispersor sean gases?

12.84 Describa cómo se estabilizan en agua los coloides hidrofílicos y los hidrofóbicos.

Problemas adicionales

12.85 La lisozima es una enzima que rompe la pared de las células bacterianas. Una muestra de lisozima extraída de la clara de huevo tiene una masa molar de 13 930 g. Se disuelve una muestra de 0.100 g de esta enzima en 150 g de agua a 25°C. Calcule la disminución de la presión de vapor, la disminución del punto de congelación, el aumento del punto de ebullición y la presión osmótica de esta disolución. (La presión de vapor del agua a 25°C es 23.76 mmHg.)

12.86 Las presiones osmóticas de las disoluciones A y B son 2.4 atm y 4.6 atm, respectivamente, a cierta temperatura. ¿Cuál es la presión osmótica de una disolución preparada mezclando volúmenes iguales de A y B a la misma temperatura?

12.87 Un pepino colocado en salmuera (agua salada) concentrada, se arruga, convirtiéndose en encurtido. Explique este hecho.

12.88 Dos líquidos A y B tienen presiones de vapor de 76 mmHg y 132 mmHg, respectivamente, a 25°C. ¿Cuál es la presión de vapor total de la disolución ideal formada por *a*) 1.00 mol de A y 1.00 mol de B y *b*) 2.00 moles de A y 5.00 moles de B?

12.89 Calcule el factor de van't Hoff del Na_3PO_4 en una disolución 0.40 *m* cuyo punto de congelación es –2.6°C.

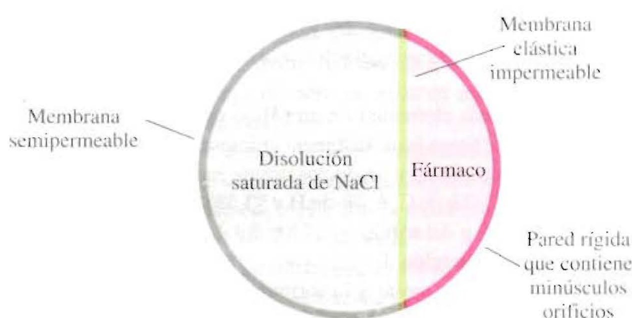
12.90 Una muestra de 262 mL de una disolución que contiene 1.22 g de un azúcar tiene una presión osmótica de 30.3 mmHg a 35°C. ¿Cuál es la masa molar del azúcar?

12.91 Considere los tres manómetros de mercurio que se muestran en el siguiente diagrama. Uno de ellos tiene 1 mL de agua colocado en la parte superior del mercurio, otro tiene 1 mL de una disolución de urea 1 *m* sobre el mercurio y el tercero tiene 1 mL de una disolución de NaCl 1 *m* en la parte superior del mercurio. ¿Cuál de estas disoluciones está en el tubo marcado como X, cuál en el tubo Y y cuál en el tubo Z?



12.92 Una química forense recibe, para su análisis, un polvo blanco. Disuelve 0.50 g de la sustancia en 8.0 g de benceno. La disolución se congela a 3.9°C. ¿Puede concluir, la química, que el compuesto es cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$)? ¿Qué suposiciones se hacen durante el análisis?

12.93 Los medicamentos de "liberación prolongada" tienen la ventaja de liberar el fármaco en el organismo a una velocidad constante, de forma que la concentración del fármaco en ningún momento es muy elevada, como para producir efectos colaterales perjudiciales, ni demasiado baja como para no ser efectiva. A continuación se muestra un diagrama esquemático de una píldora que funciona de esta forma. Proponga una explicación de su funcionamiento.



12.94 Una disolución de 1.00 g de cloruro de aluminio anhidro, $AlCl_3$, en 50.0 g de agua se congela a –1.11°C. ¿La masa molar determinada a partir del punto de congelación concuerda con la masa calculada a partir de la fórmula? ¿Por qué?

12.95 Explique por qué la ósmosis inversa (teóricamente) es mejor método de desalinización que la destilación o la congelación. ¿Cuál es la presión mínima que debe aplicarse al agua de mar a 25°C para llevar a cabo la ósmosis inversa? (Considere el agua de mar como una disolución de NaCl 0.70 *M*.)

12.96 ¿Qué masas de cloruro de sodio, cloruro de magnesio, sulfato de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio y bicarbonato de sodio se necesitan para producir 1 L de agua de mar artificial para un acuario? Las concentraciones que se requieren son: $[Na^+] = 2.56\ M$, $[K^+] = 0.0090\ M$, $[Mg^{2+}] = 0.054\ M$, $[Ca^{2+}] = 0.010\ M$, $[HCO_3^-] = 0.0020\ M$, $[Cl^-] = 2.60\ M$, $[SO_4^{2-}] = 0.051\ M$.

12.97 Se ha aislado una proteína en forma de sal, cuya fórmula es $Na_{20}P$ (esta notación significa que hay 20 iones Na^+ asociados con una proteína cargada negativamente P^{20-}). La presión osmótica de 10.0 mL de una disolución que contiene 0.225 g de la proteína es 0.257 atm a 25°C. *a*) A partir de estos datos, calcule la masa molar de la proteína. *b*) Calcule la masa molar real de la proteína.

12.98 Se utilizó un compuesto orgánico no volátil Z para preparar dos disoluciones. La disolución A contiene 5.00 g de Z disueltos en 100 g de agua y la disolución B contiene 2.31 g de Z disueltos en 100 g de benceno. La disolución A tiene una presión de vapor de 754.5 mmHg en el punto de ebullición normal del agua y la disolución B tiene la misma

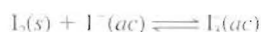
presión de vapor en el punto de ebullición normal del benceno. Calcule la masa molar de Z en las disoluciones A y B y explique la diferencia.

12.99 El peróxido de hidrógeno con una concentración de 3.0% (3.0 g de H_2O_2 en 100 mL de disolución) se vende en las farmacias para utilizarse como antiséptico. Para 10.0 mL de una disolución de H_2O_2 al 3.0%, calcule *a*) la cantidad de oxígeno gaseoso producido (en litros) a TPE cuando todo el compuesto se descompone y *b*) la relación entre el volumen de O_2 recolectado y el volumen inicial de la disolución de H_2O_2.

12.100 Indique cuál de los alcoholes del problema 12.12 sería el mejor disolvente para cada una de las siguientes sustancias y explique por qué: *a*) I_2, *b*) KBr, *c*) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$.

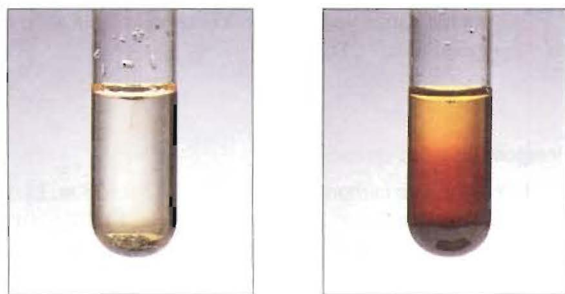
12.101 Antes de que sea sellada la botella de una bebida carbonatada se somete a presión con una mezcla de aire y dióxido de carbono. *a*) Explique la efervescencia que ocurre cuando se quita el tapón de la botella. *b*) ¿Qué causa la formación de una nubosidad cerca de la boca de la botella justo en el momento de destaparla?

12.102 El yodo (I_2) es sólo parcialmente soluble en agua (fotografía de la izquierda). Con la adición de iones yoduro (por ejemplo, con KI), el yodo se convierte en el ion triyoduro que rápidamente se disuelve (fotografía de la derecha):



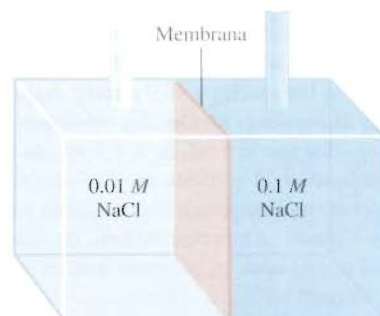
$$I_2(s) + I^-(ac) \rightleftharpoons I_3^-(ac)$$

Describa el cambio en la solubilidad del I_2 en términos del cambio de las fuerzas intermoleculares.



12.103 En una campana sellada, a temperatura ambiente, se colocan dos recipientes, uno que contiene 50 mL de una disolución acuosa de glucosa 1.0 *M*, y el otro, 50 mL de una disolución acuosa de glucosa 2.0 *M*. ¿Cuáles serán los volúmenes de los dos recipientes cuando se alcance el equilibrio?

12.104 En el aparato que se muestra a continuación, ¿qué ocurrirá si la membrana es *a*) permeable tanto al agua como a los iones Na^+ y Cl^-, *b*) permeable al agua y a los iones Na^+ pero no a los iones Cl^-, *c*) permeable al agua pero no a los iones Na^+ ni Cl^-?



12.105 Explique por qué es esencial que los fluidos que se utilizan en las inyecciones intravenosas tengan aproximadamente la misma presión osmótica de la sangre.

12.106 El ácido clorhídrico concentrado comercial tiene una concentración de 37.7% en masa. ¿Cuál es su concentración molar? (La densidad de la disolución es 1.19 g/mL.)

12.107 Explique cada uno de los siguientes enunciados: *a*) El punto de ebullición del agua de mar es mayor que el del agua pura. *b*) El dióxido de carbono sale de la disolución cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. *c*) Para las disoluciones acuosas diluidas, la concentración molal y la concentración molar son aproximadamente iguales. *d*) En el estudio de las propiedades coligativas de una disolución (excepto la presión osmótica), es preferible expresar la concentración en unidades de molalidad en vez de molaridad. *e*) El metanol (p.e. 65°C) es útil como anticongelante, pero debe ser eliminado del radiador de los automóviles durante el verano.

12.108 Una mezcla de NaCl y sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) con una masa total de 10.2 g se disuelve en suficiente cantidad de agua para obtener 250 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución es 7.32 atm a 23°C. Calcule el porcentaje en masa de NaCl en la mezcla.

12.109 Una muestra de 1.32 g de una mezcla de ciclohexano (C_6H_{12}) y naftaleno ($C_{10}H_8$) se disolvió en 18.9 g de benceno (C_6H_6). El punto de congelación de la disolución es de 2.2°C. Calcule el porcentaje en masa de la mezcla. (Véanse las constantes en la tabla 12.2.)

12.110 ¿Cómo se ve afectada la solubilidad de un compuesto iónico con *a*) la energía reticular, *b*) el disolvente (polar contra no polar), *c*) la entalpía de hidratación del catión y del anión?

12.111 Una disolución contiene dos líquidos volátiles, A y B. Complete la siguiente tabla, en la cual el símbolo $\longleftrightarrow$ indica fuerzas intermoleculares de atracción.

Fuerzas de atracción	Desviación de la ley de Raoult	$\Delta H_{\text{disolución}}$
$A \longleftrightarrow A$, $B \longleftrightarrow B$ > $A \longleftrightarrow B$		
	Negativa	
		Cero

12.112 La concentración del ácido sulfúrico concentrado comercial es 98.0% en masa, o 18 *M*. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.

12.113 La concentración del ácido nítrico concentrado comercial es 70.0% en masa, o 15.9 *M*. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.

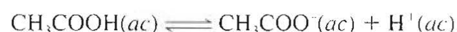
12.114 Una mezcla de etanol y de 1-propanol se comporta de manera ideal a 36°C y está en equilibrio con su vapor. Si la fracción molar de etanol en la disolución es 0.62, calcule su fracción molar en la fase de vapor a esta temperatura. (Las presiones de vapor del etanol y del 1-propanol puros, a 36°C, son 108 mmHg y 40.0 mmHg, respectivamente.)

12.115 Para las disoluciones ideales, los volúmenes son aditivos. Esto significa que si 5 mL de A y 5 mL de B forman una disolución ideal, el volumen de la misma será de 10 mL. Proporcione una interpretación molecular para esta observación. Cuando se mezclan 500 mL de etanol (C_2H_5OH) con 500 mL de agua, el volumen final es menor de 1 000 mL. ¿Por qué?

12.116 El amoniaco (NH_3) es muy soluble en agua, pero el tricloruro de nitrógeno (NCl_3) no lo es. Explique por qué.

12.117 Algunas veces se utiliza sulfato de aluminio [$Al_2(SO_4)_3$] en las plantas municipales de tratamiento de aguas para eliminar algunas partículas. Explique cómo funciona este proceso.

12.118 El ácido acético es un ácido débil que en disolución se ioniza como sigue:



$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

Si el punto de congelación de una disolución de CH_3COOH 0.106 *m* es −0.203°C, calcule el porcentaje de ácido que está ionizado.

12.119 Para hacer mayonesa se tienen que incorporar pequeñas gotas de aceite en agua, en presencia de yema del huevo. ¿Cuál es la función de la yema de huevo? (*Sugerencia*: la yema de huevo contiene lecitinas, que son moléculas con un extremo polar y un largo cuerpo hidrocarbonado no polar.)

12.120 El ácido acético es una molécula polar capaz de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Por tanto, tiene una gran solubilidad en agua. El ácido acético también es soluble en benceno (C_6H_6), un disolvente no polar que no puede formar enlaces de hidrógeno. Una disolución de 3.8 g de CH_3COOH en 80 g de benceno tiene un punto de congelación de 3.5°C. Calcule la masa molar del soluto y sugiera cómo podría ser su estructura. (*Sugerencia*: las moléculas del ácido acético pueden formar enlaces de hidrógeno consigo mismas.)

12.121 Una muestra de 2.6 L de agua contiene 192 μg de plomo. ¿Esta concentración de plomo excede el límite de seguridad de 0.050 ppm de plomo por litro de agua potable? [*Sugerencia*: 1 μg = 1×10^{-6} g. Partes por millón (ppm) se define como (masa del componente/masa de la disolución) × 10^6.]

12.122 Los peces del océano Antártico viven en el agua a −2°C. *a*) ¿Cuál debe ser la concentración de su sangre (en molalidad) para evitar que se congele? Desde el punto de vista fisiológico, ¿es razonable esa concentración? *b*) En años recientes, los científicos han descubierto en la sangre de estos peces un tipo especial de proteína que, aun encontrándose a bajas concentraciones (≤ 0.001 *m*), tiene la capacidad de evitar el congelamiento de la sangre. Sugiera un mecanismo para la acción de esta proteína.



12.123 Como se sabe, si se agita una lata de bebida gaseosa y a continuación se abre, la bebida escapa en forma violenta. Sin embargo, si después de agitar la lata se golpea suavemente varias veces con una cuchara metálica, no ocurre la "explosión". ¿Por qué?

Respuestas a los ejercicios

12.1 Disulfuro de carbono. **12.2** 7.44%. **12.3** 0.638 *m*. **12.4** 8.92 *m*. **12.5** 13.8 *m*. **12.6** 2.9×10^{-4} *M*. **12.7** 0.78 *m*. **12.8** T_b: 101.3°C; T_f: −4.48°C. **12.9** 21.0 atm. **12.10** 0.066 *m* y 1.3×10^2 g/mol. **12.11** 2.60×10^3 g. **12.12** 1.21.



Misterio químico

El cuchillo equivocado[1]

El doctor Thomas Noguchi, un renombrado médico forense de Los Ángeles, estaba haciendo la autopsia de un joven de alrededor de 20 años que había sido asesinado con un arma blanca. Un detective de homicidios del departamento de policía entró en la habitación. Llevaba un maletín de color café que contenía el arma mortal. "¿Quiere echarle una mirada?", preguntó.

"No", dijo Noguchi. "Yo *le* diré exactamente cómo fue."

El doctor Noguchi no alardeaba. Quería demostrar una importante técnica forense a los médicos residentes de patología, que observaban la autopsia. El método tradicional para medir la longitud de un cuchillo consistía en introducir una disolución de sulfato de bario ($BaSO_4$) en la herida y después hacer un estudio de rayos X, pero él creía haber encontrado un mejor método.

Encendió un mechero Bunsen y fundió un poco de metal de Wood, ante la mirada del detective y de los residentes. (El metal de Wood es una aleación de bismuto, plomo, estaño y cadmio, que tiene un bajo punto de fusión, de 71°C.) A continuación seleccionó una herida del tórax de la víctima, localizada por encima del hígado e introdujo por ella el metal líquido, que se deslizó por la herida hasta llegar al hígado. Cuando se enfrió el metal, obtuvo un molde exacto de la punta del arma asesina. Agregó la medida de esta punta a la distancia desde el hígado y la superficie de la piel del tórax. Después le dijo al detective de homicidios: "Se trata de un cuchillo de cinco y media pulgadas de largo, una pulgada de ancho y un dieciseisavo de pulgada de grueso."

El detective sonrió y miró en su maletín. "Lo siento, doctor Noguchi." Sacó una navaja mucho más pequeña, de sólo 3 pulgadas de largo.

"Es el cuchillo equivocado", dijo inmediatamente Noguchi.

"Oh, ahora escuche", dijo el detective. "Encontramos el cuchillo con el que lo mataron en la misma escena del crimen."

"Usted no tiene el arma asesina", insistió el doctor Noguchi.

El detective no podía creerle. Pero dos días después, la policía encontró un cuchillo ensangrentado en un bote de basura a dos calles de la escena del crimen. El arma medía exactamente cinco y media pulgadas de largo, una pulgada de ancho y un dieciseisavo de pulgada de grosor. Y la sangre que había en la hoja coincidía con la de la víctima.

Era el arma asesina. La navaja que había descubierto la policía en la escena del crimen había sido utilizada por la víctima para defenderse. Y dos cuchillos significaban una lucha con cuchillos. ¿Era parte de un pleito entre pandillas? La policía investigó y encontró que la víctima era miembro de una pandilla que estaba en pleito con otra. Al interrogar a los miembros de la pandilla rival, finalmente identificaron al asesino.



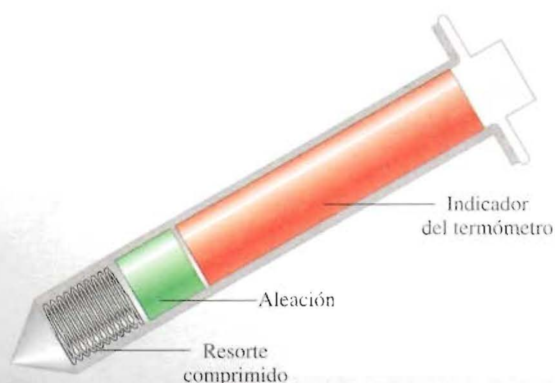
[1] Adaptado con la autorización de Simon & Schuster, "Medicina forense", por Thomas T. Noguchi, M.D., Copyright 1984 por Thomas Noguchi y Joseph DiMona.

Composición del metal de Wood*	
Componente	**Punto de fusión (°C)**
Bismuto (50%)	271
Cadmio (12.5%)	321
Plomo (25%)	328
Estaño (12.5%)	232

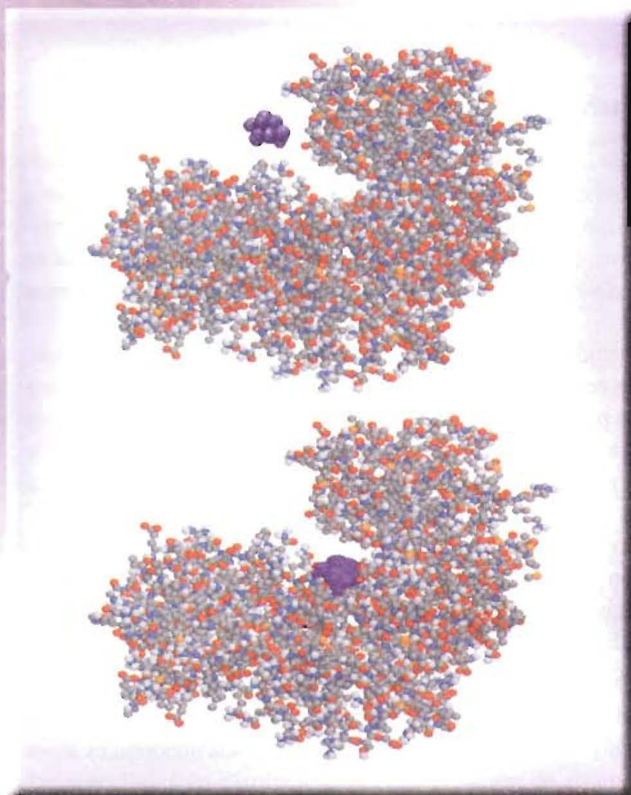
*Los componentes se muestran en porcentaje en masa y el punto de fusión es el del metal puro.

Pistas químicas

1. ¿Cuál es la función de la disolución de $BaSO_4$ como método tradicional para medir las dimensiones de una herida, causada por arma blanca, en el cuerpo de la víctima? Describa una aplicación médica del $BaSO_4$.
2. Como se muestra en la tabla, el punto de fusión de cada uno de los metales puros es mucho más alto que el del metal de Wood. ¿Cómo se explica su bajo punto de fusión?
3. El metal de Wood se utiliza en los aspersores automáticos que se encuentran en los techos de los hoteles y almacenes. Explique cómo funciona el sistema de dichos aspersores.
4. El punto de fusión de una aleación puede alterarse al cambiar su composición. También se han desarrollado algunos materiales orgánicos con el mismo propósito. A continuación se muestra un diagrama simplificado del termómetro por contacto que se utiliza cuando se cocina un pavo. Describa cómo funciona este termómetro.



Un termómetro por contacto, utilizado para cocinar pavos.



Modelos moleculares que muestran el acercamiento del sustrato glucosa, que se une al sitio activo de la enzima hexoquinasa.

CAPÍTULO 13

Cinética química

Introducción

En los capítulos anteriores se han estudiado las definiciones básicas de la química y se han analizado las propiedades de los gases, líquidos, sólidos y disoluciones. Se han descrito algunas propiedades moleculares y se han analizado varios tipos de reacciones con cierto detalle. En este capítulo y en los siguientes se estudiarán más detalladamente las relaciones y las leyes que rigen las reacciones químicas. ¿Cómo se puede predecir si una reacción se llevará o no a cabo? Una vez que una reacción ha iniciado, ¿qué tan rápido procede? ¿Cuánto avanzará la reacción antes de detenerse? Las leyes de la termodinámica (que se estudian en el capítulo 18) ayudan a contestar la primera pregunta. La cinética química, tema de este capítulo, proporciona respuestas para la pregunta sobre la velocidad de una reacción. La última pregunta es una de las muchas que se responden mediante el estudio del equilibrio químico, que se analizará en los capítulos 14, 15, 16 y 18.

13.1 La velocidad de una reacción

La ***cinética química*** es *el área de la química que tiene relación con la rapidez, o velocidad, con que ocurre una reacción química.* La palabra "cinética" sugiere movimiento o cambio; en el capítulo 5 se definió la energía cinética como la energía debida al movimiento de un objeto. En este caso, cinética se refiere a la ***velocidad de reacción***, que es *el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo* (*M/s*).

Hay muchas razones para estudiar la velocidad de una reacción. Para empezar, existe una curiosidad intrínseca con respecto a la razón por la que las reacciones ocurren a diferentes velocidades. Algunos procesos, como las etapas iniciales de la visión, la fotosíntesis y las reacciones nucleares en cadena, ocurren a una velocidad tan corta como de 10^{-12} s a 10^{-6} s. Otros, como la restauración del cemento y la conversión del grafito en diamante, necesitan de millones de años para completarse. En un nivel práctico, el conocimiento de la velocidad de las reacciones es de gran utilidad para el diseño de fármacos, en el control de la contaminación y en el procesamiento de alimentos. Con frecuencia los químicos industriales ponen más énfasis en el aceleramiento de la velocidad de una reacción que en mejorar su rendimiento.

Se sabe que cualquier reacción puede representarse por la ecuación general



$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, es posible seguir el progreso de una reacción al medir, ya sea la disminución en la concentración de los reactivos o el aumento en la concentración de los productos.

En la figura 13.1 se ilustra el progreso de una reacción sencilla donde las moléculas de A se convierten en moléculas de B:



$$\text{A} \longrightarrow \text{B}$$

En la figura 13.2 se muestra la disminución en el número de moléculas de A y el incremento en el número de moléculas de B con respecto al tiempo. En general, es más conveniente expresar la velocidad de reacción en términos del cambio en la concentración con respecto al tiempo. Así, para la reacción A ⟶ B, la velocidad se expresa como

Recuerde que Δ denota la diferencia entre el estado final y el inicial.

$$\text{velocidad} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{velocidad} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

donde Δ[A] y Δ[B] son los cambios en la concentración (molaridad) en un determinado periodo Δt. Debido a que la concentración de A *disminuye* durante el intervalo de tiem-

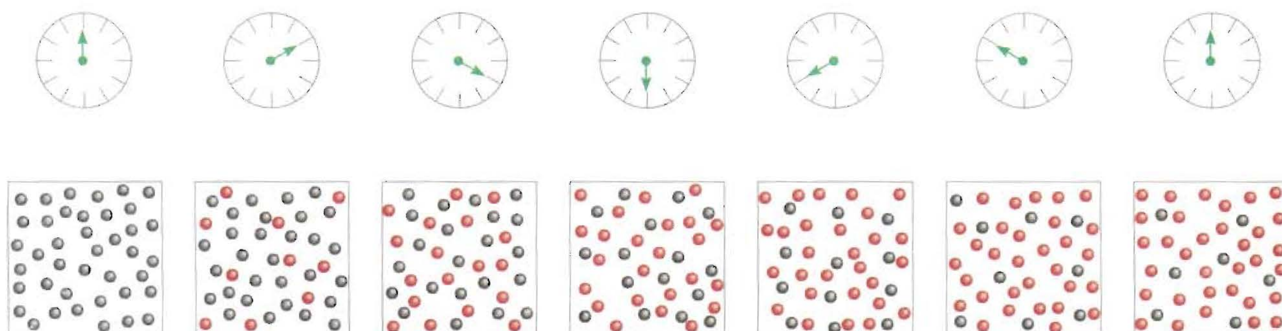


FIGURA 13.1 *Avance de la reacción A → B a intervalos de 10 s, durante un periodo de 60 s. Inicialmente sólo están presentes moléculas de A (esferas negras). A medida que transcurre el tiempo, se forman moléculas de B (esferas rojas).*

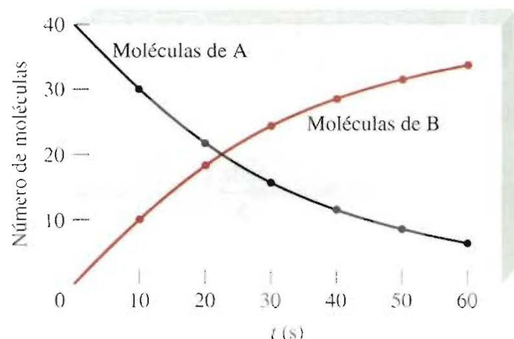


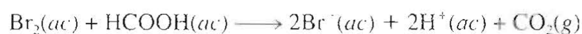
FIGURA 13.2 *Velocidad de la reacción A → B, representada como la disminución de moléculas de A con el tiempo y como el aumento de moléculas de B con el tiempo.*

po, Δ[A] es una cantidad negativa. La velocidad de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la velocidad para que la velocidad sea positiva. Por otra parte, la velocidad de formación del producto no requiere de un signo menos porque Δ[B] es una cantidad positiva (la concentración de B *aumenta* con el tiempo). Estas velocidades son *velocidades promedio* porque representan el promedio en cierto periodo Δt.

A continuación se verá cómo se mide en forma experimental la velocidad de una reacción. Por definición, se sabe que para determinar la velocidad de una reacción se mide la concentración del reactivo (o del producto) como una función del tiempo. Para las reacciones en disolución, la concentración de algunas especies se puede medir por métodos espectroscópicos. Si participan iones, el cambio en la concentración también se detecta por mediciones de conductividad eléctrica. Las reacciones con gases se siguen a través de medidas de presión. Aquí se considerarán dos reacciones específicas para las cuales se utilizan diferentes métodos para medir la velocidad de reacción.

Reacción de bromo molecular y ácido fórmico

En disoluciones acuosas, el bromo molecular reacciona con el ácido fórmico (HCOOH) como sigue:



$$Br_2(ac) + HCOOH(ac) \longrightarrow 2Br^-(ac) + 2H^+(ac) + CO_2(g)$$

El bromo molecular tiene un color café rojizo. En la reacción, todas las demás especies son incoloras. A medida que progresa la reacción, la concentración de Br_2 disminuye rápidamente, y su color se desvanece (figura 13.3). Esta pérdida de color y, por tanto, de concentración se mide fácilmente con un espectrofotómetro, que registra la cantidad de luz visible que absorbe el bromo (figura 13.4).



FIGURA 13.3 *La disminución en la concentración de bromo puede observarse como pérdida de color, a medida que el tiempo transcurre (de izquierda a derecha).*

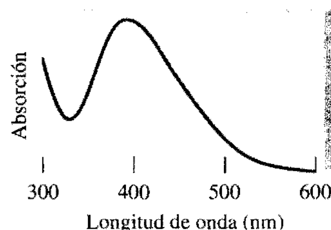


FIGURA 13.4 *Gráfico de la absorción del bromo contra longitud de onda. La absorción máxima de la luz visible, por el bromo, ocurre a 393 nm. A medida que avanza la reacción, la absorción, que es proporcional a [Br₂], disminuye conforme transcurre el tiempo, lo que indica una disminución de bromo.*

La medición del cambio (disminución) de la concentración de bromo desde un tiempo inicial hasta un tiempo final, permite determinar la velocidad promedio de la reacción durante ese intervalo:

$$\text{velocidad promedio} = -\frac{\Delta[\mathrm{Br_2}]}{\Delta t}$$
$$= -\frac{[\mathrm{Br_2}]_{\text{final}} - [\mathrm{Br_2}]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}$$

Utilizando los datos de la tabla 13.1 es posible calcular la velocidad promedio del primer intervalo de 50 s como sigue:

$$\text{velocidad promedio} = -\frac{(0.0101 - 0.0120)\,M}{50.0\text{ s}} = 3.80\times10^{-5}\ M/s$$

Si se selecciona como intervalo de tiempo los primeros 100 s, la velocidad promedio estará dada por:

$$\text{velocidad promedio} = -\frac{(0.00846 - 0.0120)\,M}{100.0\text{ s}} = 3.54\times10^{-5}\ M/s$$

Estos cálculos demuestran que la velocidad promedio para la reacción depende del intervalo que se selecciona.

Al calcular la velocidad promedio de la reacción a intervalos cada vez más cortos, se obtiene la velocidad en un momento específico, lo que proporciona la *velocidad instantánea* de la reacción. En la figura 13.5 se presenta el gráfico de $[\mathrm{Br_2}]$ contra el tiempo, con base en los datos mostrados en la tabla 13.1. Gráficamente, la velocidad instantánea 100 s después del inicio de la reacción está dada por la pendiente de la tangente a la curva en ese momento. La velocidad instantánea, en cualquier otro momento, se determina de forma semejante. Observe que la velocidad instantánea determinada de esta forma siempre tendrá el mismo valor para la misma concentración de reactivos, mientras la temperatura se mantenga constante. No es necesario indicar el intervalo de tiempo que se

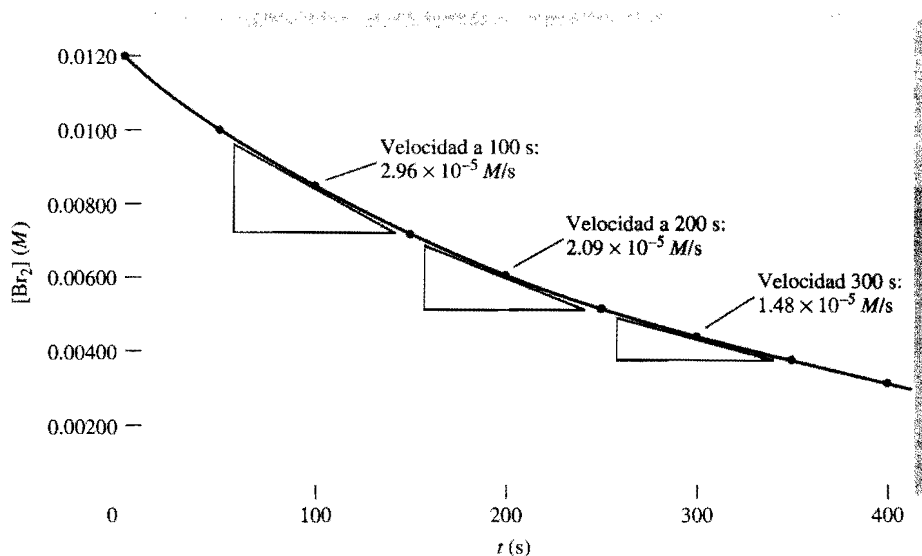


FIGURA 13.5 *Las velocidades instantáneas de la reacción entre bromo molecular y ácido fórmico a t = 100 s, 200 s y 300 s están dadas por las pendientes de las tangentes correspondientes a estos tiempos.*

Tabla 13.1 Velocidades de reacción entre bromo molecular y ácido fórmico a 25°C

Tiempo (s)	$[Br_2]$ (*M*)	Velocidad (*M*/s)	$k = \frac{\text{velocidad}}{[Br_2]}$ (s^{-1})
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

utilizó. A menos que se especifique, se hará referencia a la velocidad instantánea simplemente como "la velocidad".

La siguiente analogía ayudará a distinguir entre la velocidad promedio y la velocidad instantánea. La distancia, por una determinada carretera, desde San Francisco hasta Los Ángeles, es de 512 millas. Si una persona tarda 11.4 horas en llegar de una ciudad a la otra, la velocidad promedio es 512 millas/11.4 horas, o 44.9 mph. Pero si el automóvil viaja a 55.3 mph durante las primeras 3 horas 26 minutos, entonces la velocidad instantánea del automóvil es 55.3 mph. Observe que la velocidad del automóvil en este ejemplo puede aumentar o disminuir durante el viaje, pero la velocidad instantánea de una reacción siempre disminuye con el tiempo.

La velocidad de la reacción bromo-ácido fórmico también depende de la concentración del ácido fórmico. Sin embargo, al agregar un gran exceso de ácido fórmico a la mezcla de reacción, es posible asegurar que la concentración de ácido fórmico permanece prácticamente constante durante el transcurso de la reacción. En estas condiciones, el cambio en la cantidad de ácido fórmico presente en la disolución no tiene efecto alguno en la velocidad medida.

En la figura 13.6 se presenta un gráfico de la velocidad contra la concentración de Br_2. El hecho de que este gráfico sea una línea recta indica que la velocidad es directamente proporcional a la concentración; mientras mayor es la concentración, mayor es la velocidad:

$$\begin{aligned} \text{velocidad} &\propto [Br_2] \\ &= k[Br_2] \end{aligned}$$

El término *k*, conocido como ***constante de velocidad***, es *una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos.* Al reordenar la ecuación, queda

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[Br_2]}$$

Debido a que las unidades de la velocidad de reacción son *M*/s y $[Br_2]$ está en *M*, en este caso, las unidades de *k* son 1/s, o s^{-1}. Es importante hacer notar que *k no* se ve afectada por la concentración de Br_2. La velocidad será mayor cuando la concentración es mayor, y será menor a menores concentraciones de Br_2, pero la *relación* velocidad/$[Br_2]$ permanece igual, mientras no cambie la temperatura.

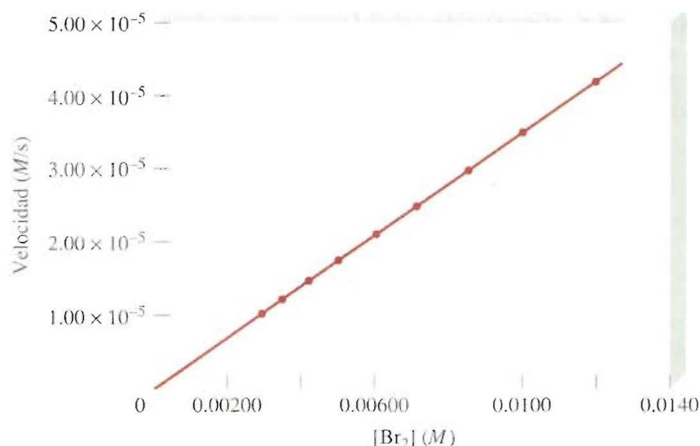
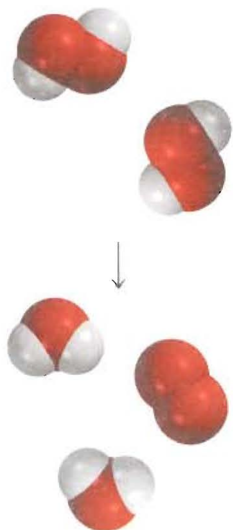


FIGURA 13.6 *Gráfico de la velocidad contra la concentración de bromo molecular para la reacción entre bromo molecular y ácido fórmico. La relación lineal muestra que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de bromo molecular.*



FIGURA 13.7 *La velocidad de la descomposición del peróxido de hidrógeno puede medirse con un manómetro, que muestra el aumento en la presión del oxígeno gaseoso con el tiempo.*



A partir de la tabla 13.1 es posible calcular la constante de velocidad para la reacción. Tomando los datos para $t = 50$ s, se escribe

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[Br_2]}$$
$$= \frac{3.52 \times 10^{-5}\ M/s}{0.0101\ M} = 3.49 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

Se pueden utilizar los datos de cualquier valor de t para calcular k. Las pequeñas variaciones en los valores de k que se indican en la tabla 13.1 se deben a desviaciones experimentales en las mediciones de velocidad.

Descomposición del peróxido de hidrógeno

Si uno de los productos o reactivos es un gas, es posible utilizar el manómetro para encontrar la velocidad de la reacción. Considere la descomposición del peróxido de hidrógeno a 20°C:



$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

En este caso, la velocidad de descomposición se determina midiendo la velocidad de formación de oxígeno mediante un manómetro (figura 13.7). La presión de oxígeno puede convertirse fácilmente en concentración utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

o

$$P = \frac{n}{V}RT = [O_2]RT$$

donde n/V proporciona la molaridad del oxígeno gaseoso. Al reacomodar la ecuación, se obtiene

$$[O_2] = \frac{1}{RT}P$$

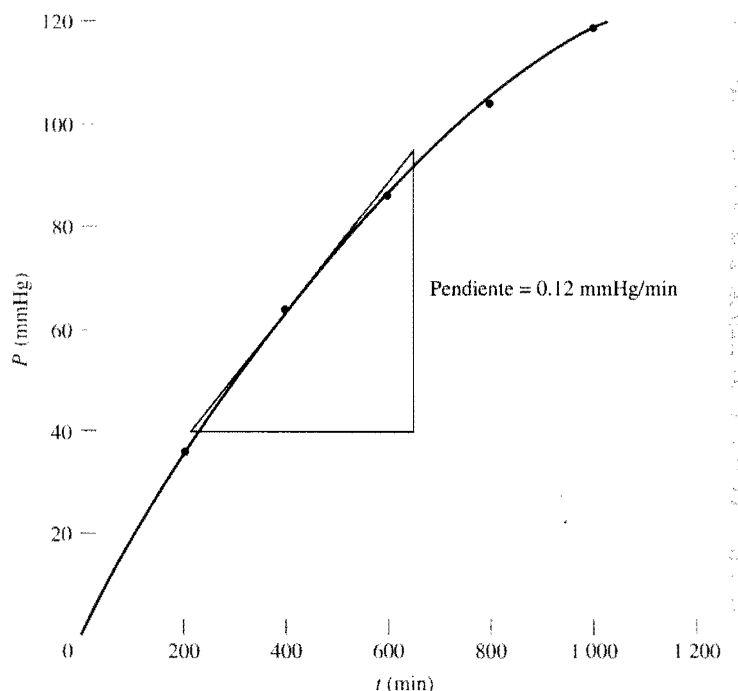


FIGURA 13.8 *La velocidad instantánea para la descomposición del peróxido de hidrógeno a los 400 min, está determinada por la pendiente de la tangente multiplicada por 1/RT.*

La velocidad de la reacción, que está dada por la velocidad de producción de oxígeno, ahora puede escribirse como

$$\text{velocidad} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT}\frac{\Delta P}{\Delta t}$$

En la figura 13.8 se muestra el aumento de la presión del oxígeno a lo largo del tiempo y la determinación de la velocidad instantánea a 400 min. Para expresar la velocidad en las unidades comunes de M/s, se convierte mmHg/min en atm/s y después se multiplica la pendiente de la tangente ($\Delta P/\Delta t$) por $1/RT$, como se indica en la ecuación anterior.

Velocidades de reacción y estequiometría

Se ha visto que, para reacciones con estequiometría sencilla del tipo A $\longrightarrow$ B, la velocidad se expresa ya sea en términos de la disminución de la concentración del reactivo con el tiempo, $-\Delta[A]/\Delta t$, o bien como el aumento de la concentración del producto con el tiempo, $\Delta[B]/\Delta t$. Para reacciones más complejas, se debe ser muy cuidadoso para escribir la expresión de la velocidad. Considere, por ejemplo, la reacción



$$2A \longrightarrow B$$

Desaparecen dos moles de A por cada mol de B que se forma, es decir, la velocidad de desaparición de A es el doble de rápido que la velocidad de aparición de B. La velocidad se expresa ya sea como

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{velocidad} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

En general, para la reacción



$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

la velocidad está dada por

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[\mathrm{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[\mathrm{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[\mathrm{D}]}{\Delta t}$$

El siguiente ejemplo requiere que se escriba la velocidad de la reacción en función tanto de reactivos como de productos.

Ejemplo 13.1 Escriba las expresiones de la velocidad para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:

a) $I^-(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + OI^-(ac)$
b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
c) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

Razonamiento y solución *a)* Debido a que todos los coeficientes estequiométricos son iguales a 1,

$$\text{velocidad} = -\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[OCl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[OI^-]}{\Delta t}$$

b) Aquí los coeficientes son 3 y 2, por lo que

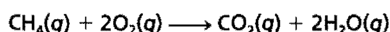
$$\text{velocidad} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}$$

c) En esta reacción

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

Problemas similares: 13.5, 13.6.

Ejercicio Escriba la expresión de la velocidad para la siguiente reacción:



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

13.2 La ley de la velocidad

Anteriormente se aprendió que la velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de reactivos y que la constante de proporcionalidad k recibe el nombre de constante de velocidad. La ***ley de la velocidad*** *expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia.* Para la reacción general



$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \longrightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

la ley de la velocidad tiene la forma

$$\text{velocidad} = k[\mathrm{A}]^x[\mathrm{B}]^y \qquad (13.1)$$

donde x y y son números que se determinan experimentalmente. Observe que, en general, x y y *no* son iguales a los coeficientes estequiométricos a y b. Cuando se conocen los valores de x, y, y k, se puede utilizar la ecuación (13.1) para calcular la velocidad de la reacción, dadas las concentraciones de A y B.

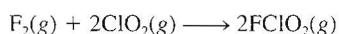
Los exponentes x y y especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos A y B y la velocidad de la reacción. Al sumarlos, se obtiene el ***orden de reac-***

Tabla 13.2 Datos de la velocidad para la reacción entre F_2 y ClO_2

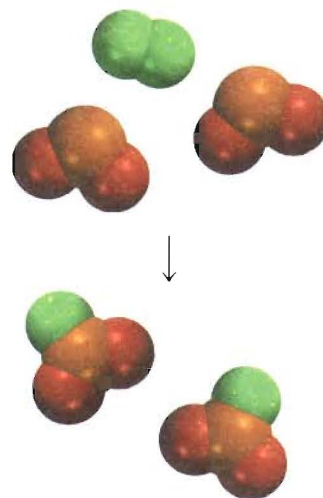
$[F_2](M)$	$[ClO_2](M)$	Velocidad inicial (M/s)
1. 0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2. 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3. 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

ción global, que se define como *la suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley de velocidad.* Para la ecuación (13.1), el orden de reacción global es $x + y$. De manera alternativa puede decirse que la reacción es de orden x° en A, de orden y° en B y de orden $(x + y)$° global.

Para determinar la ley de la velocidad de una reacción, considere la reacción entre el flúor y el dióxido de cloro:



$$F_2(g) + 2ClO_2(g) \longrightarrow 2FClO_2(g)$$



Una forma de estudiar el efecto de la concentración de los reactivos sobre la velocidad de la reacción es determinando la dependencia de la *velocidad inicial* con las concentraciones iniciales. Es preferible medir las velocidades iniciales ya que, según procede la reacción, disminuyen las concentraciones de los reactivos y entonces resulta difícil medir los cambios con exactitud. También puede ocurrir una reacción inversa del tipo



$$\text{productos} \longrightarrow \text{reactivos}$$

la cual introduce un error en la medición de la velocidad. Ambas complicaciones están ausentes durante las primeras etapas de la reacción.

La tabla 13.2 muestra tres mediciones de la velocidad para la formación de $FClO_2$. Si se observan los valores de 1 y 3, se nota que, al duplicarse $[F_2]$ mientras se mantiene constante $[ClO_2]$, la velocidad de la reacción se duplica. Así, la velocidad es directamente proporcional a $[F_2]$. De forma semejante, los datos de 1 y 2 muestran que al cuadruplicar $[ClO_2]$, manteniendo $[F_2]$ constante, la velocidad aumenta cuatro veces, por lo que la velocidad también es directamente proporcional a $[ClO_2]$. Estas observaciones se resumen escribiendo la ley de la velocidad como

$$\text{velocidad} = k[F_2][ClO_2]$$

Debido a que tanto $[F_2]$ como $[ClO_2]$ están elevados a la primera potencia, la reacción es de primer orden respecto a F_2, de primer orden respecto a ClO_2 y (1 + 1) o segundo orden global. Observe que $[ClO_2]$ está elevado a la potencia 1 a pesar de que su coeficiente estequiométrico en la ecuación global es 2. La igualdad entre el orden de reacción (primero) y el coeficiente estequiométrico (1) respecto al F_2 en este caso, es una coincidencia.

A partir de las concentraciones de los reactivos y de la velocidad inicial, también es posible calcular la constante de la velocidad. Utilizando los primeros datos de la tabla 13.2, se escribe

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{velocidad}}{[F_2][ClO_2]} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-3}\, M/s}{(0.10\, M)(0.010\, M)} \\ &= 1.2 / M \cdot s \end{aligned}$$

El orden de reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos. Suponga, por ejemplo, que para la reacción general

aA + bB $\longrightarrow$ cC + dD, se tiene $x = 1$ y $y = 2$. La ley de la velocidad para la reacción es [véase la ecuación (13.1)]

$$\text{velocidad} = k[\text{A}][\text{B}]^2$$

Esta reacción es de primer orden respecto de A, de segundo orden respecto de B y de tercer orden global (1 + 2 = 3). Suponga que inicialmente [A] = 1.0 M y [B] = 1.0 M. La ley de la velocidad indica que si se duplica la concentración de A, de 1.0 M a 2.0 M, a [B] constante, la velocidad de la reacción también se duplica:

para [A] = 1.0 M $$\text{velocidad}_1 = k(1.0\,M)(1.0\,M)^2 = k(1.0\,M^3)$$

para [A] = 2.0 M $$\text{velocidad}_2 = k(2.0\,M)(1.0\,M)^2 = k(2.0\,M^3)$$

De aquí $$\text{velocidad}_2 = 2(\text{velocidad}_1)$$

Por otra parte, si se duplica la concentración de B, de 1.0 M a 2.0 M, manteniendo constante [A] = 1 M, la velocidad aumentará por un factor de 4, debido a la potencia de 2 como exponente:

para [B] = 1.0 M $$\text{velocidad}_1 = k(1.0\,M)(1.0\,M)^2 = k(1.0\,M^3)$$

para [B] = 2.0 M $$\text{velocidad}_2 = k(1.0\,M)(2.0\,M)^2 = k(4.0\,M^3)$$

De aquí $$\text{velocidad}_2 = 4(\text{velocidad}_1)$$

En el caso de que, para una cierta reacción, $x = 0$ y $y = 1$, la ecuación de la velocidad es

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]^0[\text{B}] = k[\text{B}]$$

Esta reacción es de orden cero respecto de A, de primer orden respecto de B y de primer orden global. El exponente cero indica que la velocidad de esta reacción es *independiente* de la concentración de A. Observe que el orden de una reacción también puede ser fraccionario.

Los siguientes puntos resumen el estudio de la ley de la velocidad:



- Las leyes de la velocidad siempre se determinan en forma experimental. A partir de las concentraciones de los reactivos y de la velocidad inicial es posible determinar el orden de una reacción y, entonces, la constante de velocidad de la reacción.
- El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
- El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada.

En el siguiente ejemplo se muestra el procedimiento para la determinación de la ley de velocidad de una reacción.

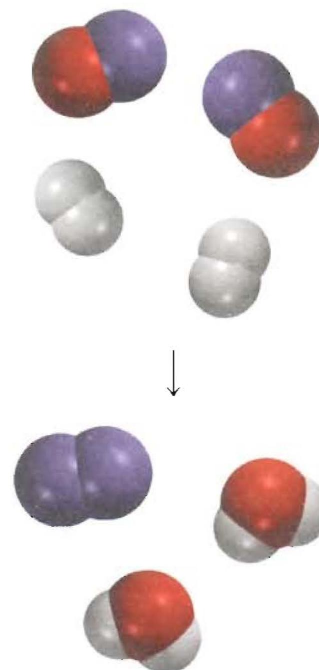
Ejemplo 13.2 La reacción del óxido nítrico con hidrógeno a 1 280°C es



$$2\text{NO}(g) + 2\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$$

A partir de los siguientes datos, medidos a dicha temperatura, determine la ley de la velocidad y calcule su constante de velocidad.

Experimento	[NO]	$[H_2]$	Velocidad inicial (*M*/s)
1	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
2	10.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	15.0×10^{-5}
3	10.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	10.0×10^{-5}



Razonamiento y solución Suponga que la ley de la velocidad tiene la forma

$$\text{velocidad} = k[\text{NO}]^x[\text{H}_2]^y$$

Los experimentos 1 y 2 muestran que cuando se duplica la concentración de NO a una concentración constante de H_2, la velocidad se cuadruplica. Así, la reacción es de segundo orden respecto de NO. Los experimentos 2 y 3 indican que al duplicar $[H_2]$, a [NO] constante, la velocidad se duplica; la reacción es de primer orden respecto de H_2. La ley de la velocidad está dada por

$$\text{velocidad} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

lo que muestra que es una reacción de (1 + 2) o de tercer orden global.

La constante de la velocidad *k* se calcula utilizando los valores de cualquiera de los experimentos. Debido a que

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}$$

a partir de los valores del experimento 2, se tiene

$$k = \frac{5.0 \times 10^{-5}\,M/\text{s}}{(10.0 \times 10^{-3}\,M)^2(2.0 \times 10^{-3}\,M)}$$
$$= 2.5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s}$$

Comentario Observe que la reacción es de primer orden respecto de H_2, a pesar de que el coeficiente estequiométrico del H_2 en la ecuación balanceada es 2.

Problema similar: 13.17.

Ejercicio La reacción del ion peroxidisulfato ($S_2O_8^{2-}$) con el ion yoduro (I^-) es



$$S_2O_8^{2-}(ac) + 3I^-(ac) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(ac) + I_3^-(ac)$$

A partir de los siguientes valores, medidos a cierta temperatura, determine la ley de la velocidad y calcule su constante de velocidad.

Experimento	$[S_2O_8^{2-}]$	$[I^-]$	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

13.3 Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo

Las expresiones de las leyes de la velocidad permiten calcular la velocidad de una reacción a partir de la constante de velocidad y de la concentración de los reactivos. Las

leyes de la velocidad también se utilizan para determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento durante el curso de una reacción. Se mostrará esta aplicación considerando dos de los tipos más sencillos de leyes de velocidad, las que se aplican a las reacciones de primer orden global y las que se aplican a reacciones de segundo orden global.

Reacciones de primer orden

Una ***reacción de primer orden*** es *una reacción cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia.* En una reacción de primer orden del tipo



$$A \longrightarrow \text{producto}$$

la velocidad es

$$\text{velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Para una reacción de primer orden, al duplicar la concentración del reactivo se duplica la velocidad.

A partir de la ley de la velocidad, también se sabe que

$$\text{velocidad} = k[A]$$

Para obtener las unidades de k, para esta ley de velocidad, se escribe

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[A]} = \frac{M/s}{M} = 1/\text{s o s}^{-1}$$

Al combinar las dos primeras ecuaciones para la velocidad, se obtiene

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \qquad (13.2)$$

Mediante cálculos, partiendo de la ecuación (13.2) es posible demostrar que

$$\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt \qquad (13.3)$$

Consulte el apéndice 4 para una revisión sobre logaritmos naturales, logaritmos y cifras significativas.

donde ln es el logaritmo natural, y $[A]_0$ y $[A]$ son las concentraciones de A a los tiempos $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debe aclararse que $t = 0$ no corresponde forzosamente con el inicio del experimento; puede seleccionarse cualquier tiempo para empezar a medir el cambio en la concentración de A.

La ecuación (13.3) se reordena como sigue:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \qquad (13.4)$$

La ecuación (13.4) tiene la forma de la ecuación de una recta, $y = mx + b$, en donde m es la pendiente de la recta del gráfico de la ecuación:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln[A] & = & (-k) & (t) & + & \ln[A]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

Por tanto, un gráfico de ln[A] contra t (o y contra x) es una línea recta con una pendiente de $-k$ (o m). Este análisis gráfico permite calcular la constante de velocidad k. En la figura 13.9 se muestran las características de una reacción de primer orden.

Existen muchas reacciones de primer orden. Un ejemplo lo constituye la descomposición de etano (C_2H_6) en fragmentos muy reactivos denominados radicales metilo (CH_3):



$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$$

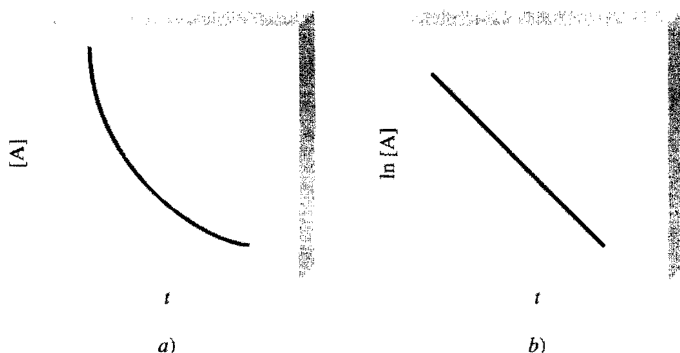
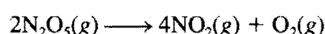


FIGURA 13.9 *Características de las reacciones de primer orden: a) Disminución de la concentración del reactivo con respecto al tiempo; b) gráfico de la relación lineal para obtener la constante de velocidad. La pendiente de la recta es igual a −k.*

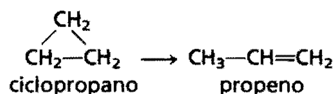
La descomposición de N_2O_5 es también una reacción de primer orden

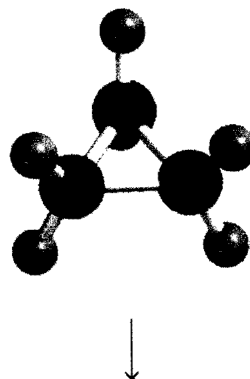


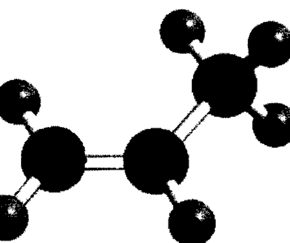
$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

En el siguiente ejemplo se aplica la ecuación (13.3) para una reacción orgánica.

Ejemplo 13.3 La conversión de ciclopropano en propeno en fase gaseosa es una reacción de primer orden, con una constante de velocidad de $6.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 500°C.







a) Si la concentración inicial de ciclopropano fue 0.25 *M*, ¿cuál será su concentración después de 8.8 min? *b)* ¿Cuánto tiempo tendrá que transcurrir para que la concentración de ciclopropano disminuya desde 0.25 *M* hasta 0.15 *M*? *c)* ¿Cuánto tiempo tomará transformar el 74% del material inicial?

Razonamiento y solución *a)* Se cuenta con la concentración inicial de un compuesto y se pide que se calcule su concentración después de cierto tiempo, por lo que se necesita la ecuación (13.3). Como las unidades de *k* son s^{-1}, se deben convertir 8.8 min en segundos

$$\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln\frac{[A]}{0.25\ M} = -(6.7 \times 10^{-4} s^{-1})\left(8.8\ \text{min} \times \frac{60\ s}{1\ \text{min}}\right)$$

Resolviendo la ecuación, se obtiene

$$\ln\frac{[A]}{0.25\ M} = -0.354$$

$$\frac{[A]}{0.25\ M} = e^{-0.354}$$

$$[A] = 0.18\ M$$

b) Al utilizar otra vez la ecuación (13.3), se tiene

$$\ln\frac{0.15\ M}{0.25\ M} = -(6.7 \times 10^{-4}\ s^{-1})t$$

$$t = 7.6 \times 10^2 s$$

$$= 13\ \text{min}$$

c) En un cálculo de este tipo, no es necesario conocer la concentración real del material al inicio. Si ha reaccionado 74% del material inicial, entonces la cantidad que queda después del tiempo t es (100% − 74%), o 26%. Por tanto, $[A]/[A]_0$ = 26%/100%, o 0.26. A partir de la ecuación (13.3), se escribe

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$$
$$= \frac{1}{6.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}}\ln\frac{1.0}{0.26}$$
$$= 2.0 \times 10^3\ s$$
$$= 33\ min$$

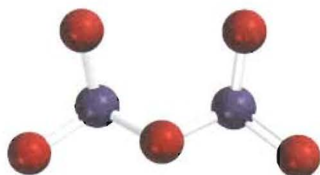
Problemas similares: 13.27, 13.28.

Ejercicio La reacción 2A ⟶ B es de primer orden respecto de A, con una constante de velocidad de $2.8 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ a 80°C. ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que A disminuya desde 0.88 *M* hasta 0.14 *M*?

A continuación, se determinará gráficamente el orden y la constante de velocidad de la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl_4) a 45°C:



$$2N_2O_5(CCl_4) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$



N_2O_5

En la siguiente tabla se muestran la variación de la concentración de N_2O_5 con el tiempo y los valores correspondientes de ln $[N_2O_5]$

t (s)	$[N_2O_5]$	ln $[N_2O_5]$
0	0.91	−0.094
300	0.75	−0.29
600	0.64	−0.45
1 200	0.44	−0.82
3 000	0.16	−1.83



El N_2O_5 se descompone para formar NO_2 (de color café).

Al aplicar la ecuación (13.4), se traza ln $[N_2O_5]$ contra t, como se muestra en la figura 13.10. El hecho de que los puntos caigan en una línea recta, demuestra que la ley de velocidad es de primer orden. A continuación se determina la constante de velocidad a partir de la pendiente. Se seleccionan dos puntos de la línea, alejados entre sí, y se obtienen los valores y y x como sigue:

$$\text{pendiente } (m) = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$
$$= \frac{-1.50-(-0.34)}{(2\ 430-400)\ s}$$
$$= -5.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

Debido a que $m = -k$, se tiene $k = 5.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Para reacciones en fase gaseosa se pueden remplazar los términos de concentración de la ecuación (13.3) con las presiones de los reactivos gaseosos. Considere la reacción de primer orden



$$A(g) \longrightarrow \text{producto}$$

Utilizando la ecuación de los gases ideales, se escribe

$$PV = n_A RT$$

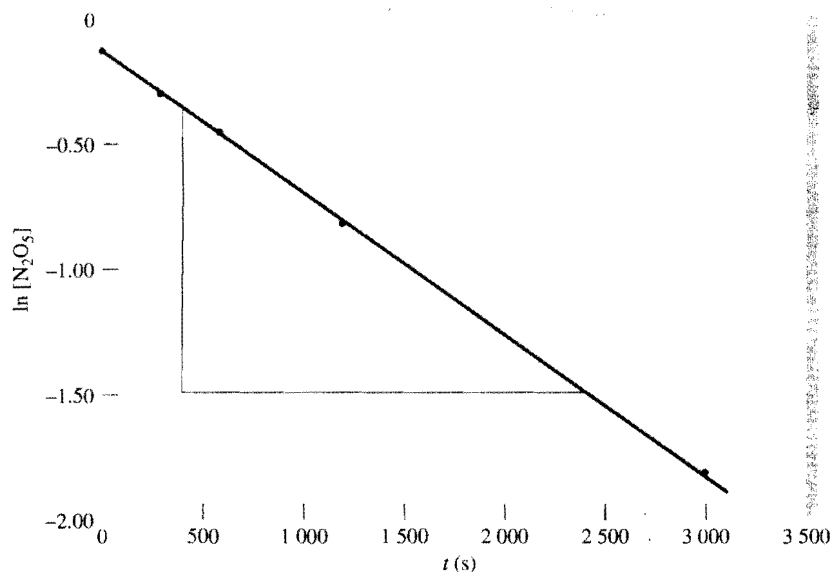


FIGURA 13.10 *Gráfico de ln $[N_2O_5]$ contra el tiempo. La constante de velocidad puede determinarse a partir de la pendiente de la recta.*

o

$$\frac{n_A}{V} = [A] = \frac{P}{RT}$$

Al sustituir $[A] = P/RT$ en la ecuación (13.3), se tiene

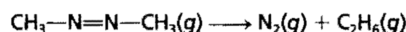
$$\ln\frac{[A]}{[A]_0} = \ln\frac{P/RT}{P_0/RT} = \ln\frac{P}{P_0} = -kt$$

La ecuación correspondiente a la ecuación (13.4) se convierte en

$$\ln P = -kt + \ln P_0$$

En el siguiente ejemplo se muestra el uso de mediciones de presión para el estudio de la cinética de una reacción de primer orden.

Ejemplo 13.4 Se estudia la velocidad de descomposición del azometano midiendo la presión parcial del reactivo, en función del tiempo:

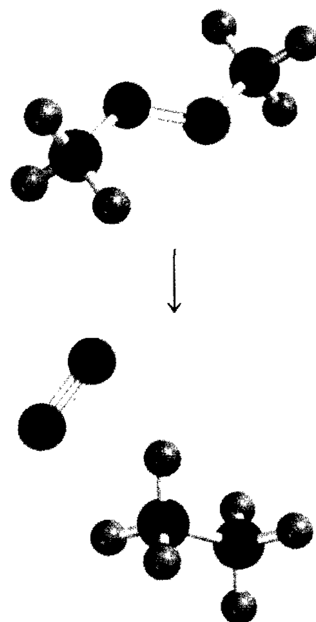


$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$$

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos a 300°C:

Tiempo (s)	Presión parcial de azometano (mmHg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150

¿Estos valores son congruentes con una cinética de primer orden? De serlo, determine la constante de velocidad.



Razonamiento y solución La presión parcial del azometano a cualquier tiempo es directamente proporcional a su concentración (en mol/L). Por tanto, en la ecuación (13.4) se sustituye la concentración con las presiones parciales:

$$\ln P = -kt + \ln P_0$$

donde P_0 y P son las presiones parciales del azometano en los tiempos $t = 0$ y $t = t$. En la figura 13.11, que se basa en los valores de la siguiente tabla, se muestra que el gráfico de ln P contra t conduce a una línea recta, por lo que la reacción es de primer orden.

***t* (s)**	**ln *P***
0	5.649
100	5.394
150	5.263
200	5.136
250	5.011
300	4.883

La pendiente de la línea está dada por

$$\text{pendiente} = \frac{5.05 - 5.56}{(233 - 33)\ \text{s}} = -2.55 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

De acuerdo con la ecuación (13.4), la pendiente es igual a $-k$, por lo que $k = 2.55 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$.

Problemas similares: 13.21, 13.22.

Ejercicio El yoduro de etilo (C_2H_5I) en fase gaseosa, se descompone a cierta temperatura como se indica a continuación:



$$C_2H_5I(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción y la constante de velocidad.

Tiempo (min)	**[C_2H_5I] (*M*)**
0	0.36
15	0.30
30	0.25
48	0.19
75	0.13

A medida que procede una reacción, la concentración del (de los) reactivo(s) disminuye. Otra medición de la velocidad de una reacción, que se relaciona con la concentración y el tiempo, es la ***vida media***, $t_{\frac{1}{2}}$, que es *el tiempo requerido para que la concentración de uno de los reactivos disminuya a la mitad de su concentración inicial.* Se puede obtener una expresión de $t_{\frac{1}{2}}$, para una reacción de primer orden, de la siguiente manera. A partir de la ecuación (13.3) se escribe

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

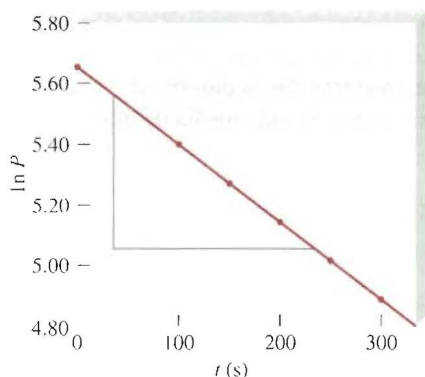


FIGURA 13.11 *Gráfico de ln P contra el tiempo para la descomposición del azometano.*

Por la definición de vida media, cuando $t = t_{\frac{1}{2}}$, $[A] = [A]_0/2$, por lo que

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

o

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k}\ln 2 = \frac{0.693}{k} \qquad (13.5)$$

La ecuación (13.5) indica que la vida media de una reacción de primer orden es *independiente* de la concentración inicial del reactivo. Por tanto, toma el mismo tiempo para que la concentración del reactivo disminuya desde 1.0 *M* hasta 0.5 *M* o que disminuya desde 0.10 *M* hasta 0.050 *M* (figura 13.12). La medición de la vida media de una reacción es una forma de determinar la constante de velocidad de una reacción de primer orden.

La siguiente analogía resulta de utilidad en la comprensión de la ecuación (13.5). La duración de una carrera de licenciatura, suponiendo que el estudiante no pierda tiempo, es de cuatro años. Así que la vida media de su estancia en la universidad es de dos años. Esta vida media no se ve afectada por el número de estudiantes inscritos. De forma semejante, la vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración.

La utilidad de $t_{\frac{1}{2}}$, es que proporciona una aproximación de la magnitud de la constante de velocidad: cuanto menor es la vida media, mayor será k. Considere, por ejemplo, dos isótopos radiactivos utilizados en medicina nuclear: ^{24}Na ($t_{\frac{1}{2}}$ = 14.7 h) y ^{60}Co ($t_{\frac{1}{2}}$,= 5.3

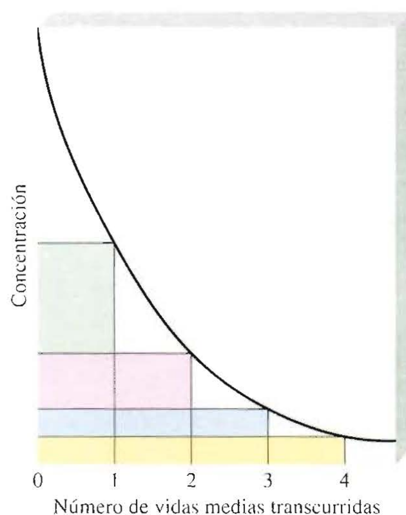
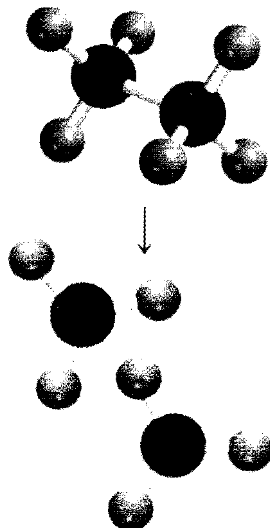


FIGURA 13.12 *Cambio en la concentración de un reactivo con respecto al número de vidas medias, para una reacción de primer orden.*

años). Es obvio que la desintegración del isótopo ^{24}Na es más rápida porque tiene una vida media menor. Si se inicia con 1 g de cada uno de los isótopos, la mayoría del ^{24}Na se habrá terminado en una semana, mientras que la muestra de ^{60}Co permanecerá casi intacta.

En el ejemplo 13.5 se calcula la vida media de una reacción de primer orden.



Ejemplo 13.5 La descomposición del etano (C_2H_6) en radicales metilo es una reacción de primer orden, cuya constante de velocidad es $5.36 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 700°C:



$$C_2H_6(g) \longrightarrow 2CH_3(g)$$

Calcule la vida media de la reacción en minutos.

Razonamiento y solución Para calcular la vida media de una reacción de primer orden sólo se necesita la constante de velocidad. A partir de la ecuación (13.5)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$
$$= \frac{0.693}{5.36 \times 10^{-4}\ s^{-1}}$$
$$= 1.29 \times 10^3\ s$$
$$= 21.5\ min$$

Ejercicio Calcule la vida media de la descomposición de N_2O_5, estudiada en la página 522.

Problema similar: 13.27.

Reacciones de segundo orden

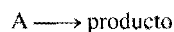
Una ***reacción de segundo orden*** es *una reacción cuya velocidad depende de la concentración de uno de los reactivos, elevada a la segunda potencia, o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia.* El tipo más sencillo comprende sólo una clase de molécula como reactivo:

$$A \longrightarrow \text{producto}$$

donde

$$\text{velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

A partir de la ley de velocidad



$$\text{velocidad} = k[A]^2$$

Como se vio antes, las unidades de k se determinan escribiendo

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[A]^2} = \frac{M/s}{M^2} = 1/M \cdot s$$

Otro tipo de reacción de segundo orden es

$$A + B \longrightarrow \text{producto}$$

y la ley de velocidad está dada por



$$\text{velocidad} = k[A][B]$$

La reacción es de primer orden respecto de A y de primer orden respecto de B, por lo que tiene un orden global de 2.

Por medio de cálculos, se obtiene la siguiente expresión para las reacciones de segundo orden del tipo "A ⟶ producto":

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \qquad (13.6)$$

(La ecuación correspondiente para las reacciones del tipo "A + B ⟶ producto" es demasiado compleja para estudiarla aquí.)

Es posible obtener una ecuación para la vida media de una reacción de segundo orden suponiendo que $[A] = [A]_0/2$ en la ecuación (13.6).

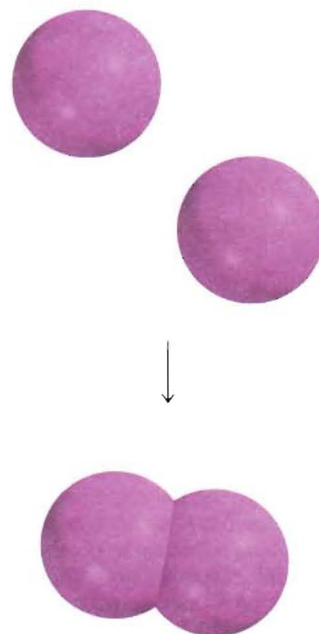
$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{\frac{1}{2}}$$

Al despejar $t_{\frac{1}{2}}$ se obtiene

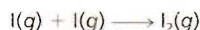
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (13.7)$$

Observe que la vida media de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo. Este resultado es lógico porque la vida media debe ser menor en las primeras etapas de la reacción, ya que están presentes más moléculas de reactivo que chocan entre sí. Realizar mediciones de la vida media a diferentes concentraciones iniciales es una forma de distinguir entre una reacción de primer orden y una de segundo orden.

En el siguiente ejemplo se muestra el análisis cinético de una reacción de segundo orden.



Ejemplo 13.6 En fase gaseosa, los átomos de yodo se combinan para formar yodo molecular.



$$I(g) + I(g) \longrightarrow I_2(g)$$

Esta reacción sigue una cinética de segundo orden y tiene el alto valor de constante de velocidad de $7.0 \times 10^9/M \cdot s$ a 23°C. *a)* Si la concentración inicial de I era de 0.086 *M*, calcule la concentración después de 2.0 min. *b)* Calcule la vida media de la reacción si la concentración inicial de I es 0.60 *M*, y si es de 0.42 *M*.

Razonamiento y solución *a)* Para calcular la concentración de una especie de una reacción de segundo orden, a un determinado tiempo, se necesitan la concentración inicial y la constante de velocidad. Se utiliza la ecuación (13.6)

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{0.086\ M} + (7.0 \times 10^9/M \cdot s)\left(2.0\ \text{min} \times \frac{60\ s}{1\ \text{min}}\right)$$

donde [A] es la concentración a *t* 5 2.0 min. Al resolver la ecuación, se obtiene

$$[A] = 1.2 \times 10^{-12}\ M$$

Ésta es una concentración tan baja que prácticamente no es detectable. El valor tan alto de la constante de velocidad para la reacción significa que prácticamente todos los átomos de I se combinan después de sólo 2.0 minutos de tiempo de reacción.

b) Para esta parte se necesita la ecuación (13.7).

Para $[\text{I}]_0 = 0.60\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$$
$$= \frac{1}{(7.0 \times 10^9/M \cdot \text{s})(0.60\ M)}$$
$$= 2.4 \times 10^{-10}\ \text{s}$$

Para $[\text{I}]_0 = 0.42\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(7.0 \times 10^9/M \cdot \text{s})(0.42\ M)}$$
$$= 3.4 \times 10^{-10}\ \text{s}$$

Comentario Estos resultados confirman que la vida media de una reacción de segundo orden no es constante, sino que depende de la concentración inicial del (de los) reactivo(s).

Problemas similares: 13.29, 13.30.

Ejercicio La reacción 2A ⟶ B es de segundo orden y su constante de velocidad es 51/*M* · min a 24°C. *a)* Iniciando con [A] = 0.0092 *M*, ¿cuánto tiempo tomará para que [A] = 3.7×10^{-3} *M*? *b)* Calcule la vida media de la reacción.

Las reacciones de primero y de segundo orden son los tipos de reacciones más conocidas. Las reacciones de orden cero son muy raras. Para una reacción de orden cero



$$\text{A} \longrightarrow \text{producto}$$

la ley de velocidad está dada por

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]^0$$
$$= k$$

Por tanto, la velocidad de una reacción de orden cero es una *constante*, independiente de la concentración de los reactivos. Las reacciones de tercer orden y mayores son muy complejas y no se presentan en este libro. En la tabla 13.3 se resume la cinética de las reacciones de primer orden y de segundo orden del tipo A ⟶ producto.

Tabla 13.3 Resumen de la cinética para las reacciones de primero y segundo orden

Orden	Ley de la velocidad	Ecuación de concentración-tiempo	Vida media
1	Velocidad = $k[\text{A}]$	$\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2	Velocidad = $k[\text{A}]^2$	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$	$\frac{1}{k[\text{A}]_0}$

En la sección La química en acción de la página 530 se describe una aplicación de la cinética química para calcular la edad de algunos objetos.

13.4 Constantes de velocidad y su dependencia de la energía de activación y de la temperatura

Con muy pocas excepciones, la velocidad de las reacciones aumenta al incrementar la temperatura. Por ejemplo, el tiempo que se requiere para cocer un huevo en agua es mucho menor si la "reacción" se lleva a cabo a 100°C (aproximadamente 10 min) que a 80°C (aproximadamente 30 min). Por el contrario, una forma efectiva de conservar alimentos consiste en almacenarlos a temperaturas bajo cero, para que disminuya la velocidad de descomposición bacteriana. En la figura 13.13 se ilustra un ejemplo típico de la relación entre la constante de velocidad de una reacción y la temperatura. Para explicar este comportamiento, es necesario preguntarse cómo inician las reacciones.

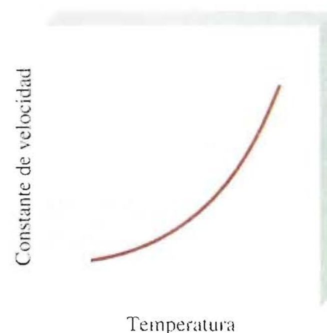


FIGURA 13.13 *Dependencia de la constante de velocidad con respecto a la temperatura. La constante de velocidad de la mayoría de las reacciones aumenta cuando aumenta la temperatura.*

La teoría de las colisiones en la cinética química

La teoría cinética molecular de los gases (página 179) establece que las moléculas de los gases chocan frecuentemente unas con otras. Por tanto, parece lógico suponer, y en general es cierto, que las reacciones químicas suceden como resultado de las colisiones entre las moléculas de los reactivos. En términos de la *teoría de las colisiones* de la cinética química, es de esperarse que la velocidad de una reacción sea directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo o a la frecuencia de las colisiones moleculares:

$$\text{velocidad} \propto \frac{\text{número de colisiones}}{\text{s}}$$

Esta sencilla relación explica la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración.

Considere la reacción de moléculas de A con moléculas de B para formar algún producto. Suponga que cada molécula del producto se forma por la combinación directa de una molécula de A con una molécula de B. Si se duplicara la concentración de A, el número de colisiones A-B también se duplicaría porque, para cualquier volumen determinado, existiría el doble de moléculas de A que podrían chocar con las moléculas de B (figura 13.14). Como consecuencia, la velocidad aumentaría por un factor de 2. De manera semejante, al duplicar la concentración de las moléculas de B, la velocidad aumentaría al doble. Entonces, la ley de velocidad puede expresarse como

$$\text{velocidad} = k[\text{A}][\text{B}]$$

La reacción es de primer orden tanto respecto de A como de B y obedece una cinética de segundo orden.

La teoría de las colisiones es intuitiva, pero la relación entre la velocidad y las colisiones moleculares es más complicada de lo que podría esperarse. Según la teoría de las colisiones siempre hay una reacción cuando chocan las moléculas de A y B. Sin embargo, no todas las colisiones conducen a la reacción. Los cálculos basados en la teoría cinética molecular muestran que, a presiones y temperaturas normales (1 atm y 298 K), ocurren alrededor de 1×10^{27} colisiones binarias (colisiones entre dos moléculas) en un volumen de 1 mL, cada segundo, en fase gaseosa. En los líquidos hay todavía más colisiones por segundo. Si cada colisión binaria condujera a un producto, la mayoría de las reacciones se completaría de manera casi instantánea. En la práctica, se encuentra que las velocidades de las reacciones varían mucho. Esto significa que, en muchos casos, las colisiones por sí mismas no garantizan que se lleve a cabo una reacción.

Cualquier molécula en movimiento posee energía cinética; cuanto más rápido se mueve, su energía cinética es mayor. Pero una molécula que se mueve rápidamente no se romperá en fragmentos por sí misma. Para reaccionar, debe chocar con otra molécula. Cuando las moléculas chocan, parte de su energía cinética se convierte en energía

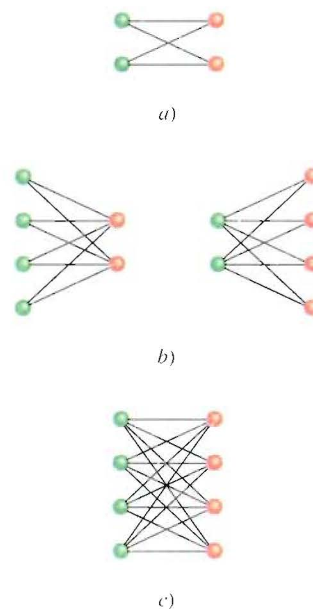


FIGURA 13.14 *Dependencia del número de colisiones con la concentración. Aquí se consideran sólo las colisiones A-B que pueden llevar a la formación de productos. a) Existen cuatro posibles colisiones entre dos moléculas de A y dos moléculas de B. b) Al duplicar el número de cualquier tipo de moléculas (no de ambas) el número de colisiones aumenta a ocho. c) Al duplicar tanto las moléculas de A como las de B, el número de colisiones aumenta a 16.*

Determinación de la edad del sudario de Turín

¿Cómo determinan los científicos la edad de los objetos que provienen de las excavaciones arqueológicas? Si alguien tratara de vender un manuscrito que supuestamente data del año 1000 a.C., ¿cómo se podría tener la certeza sobre su autenticidad? ¿Tiene *realmente* tres mil años de antigüedad una momia egipcia encontrada en una pirámide? ¿Es el llamado sudario de Turín la verdadera mortaja de Jesucristo? Las respuestas a éstas y otras preguntas semejantes pueden obtenerse aplicando la cinética química y la técnica de la *determinación de la edad con carbono radiactivo.*

La atmósfera terrestre es bombardeada constantemente con rayos cósmicos de gran poder de penetración. Estos rayos, que se originan en el espacio exterior, están constituidos por electrones, neutrones y núcleos atómicos. Una de las reacciones importantes entre la atmósfera y los rayos cósmicos es la captura de neutrones por el nitrógeno atmosférico (el isótopo nitrógeno-14) para producir el isótopo radiactivo carbono-14 e hidrógeno. Los átomos de carbono, que son inestables, finalmente forman $^{14}CO_2$, que se mezcla con el dióxido de carbono común ($^{12}CO_2$) en el aire. El isótopo de carbono-14, por desintegración, emite partículas β (electrones). La velocidad de desintegración (que se mide por el número de electrones emitidos por segundo) sigue una cinética de primer orden. En el estudio de desintegración radiactiva, se acostumbra escribir la ley de velocidad como

$$\text{velocidad} = kN$$

donde k es la constante de velocidad de primer orden, y N el número de núcleos de ^{14}C presentes. La vida media de desintegración, $t_{\frac{1}{2}}$, es 5.73×10^3 años, por lo que, a partir de la ecuación (13.5), se escribe

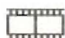


El sudario de Turín. Durante varias generaciones ha habido gran controversia con respecto a si el sudario, una pieza de lino que tiene la imagen de un hombre, fue la mortaja de Jesucristo. La edad del sudario se determinó por medio de estudios con carbono radiactivo.

$$k = \frac{0.693}{5.73 \times 10^3 \text{ años}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}$$

Los isótopos de carbono-14 entran a la biosfera, donde las plantas toman el dióxido de carbono para la

vibracional. Si la energía cinética inicial es grande, las moléculas que chocan vibrarán tan fuerte que se romperán algunos de los enlaces químicos. Esta fractura del enlace es el primer paso hacia la formación del producto. Si la energía cinética inicial es pequeña, las moléculas prácticamente rebotarán intactas. Hablando en términos energéticos, existe una energía mínima de choque, por debajo de la cual no habrá ningún cambio después del choque. Si no está presente esta energía, las moléculas permanecen intactas y no habrá cambios por la colisión.



Energía de activación

Se postula que, para que ocurra una reacción, las moléculas que chocan deben tener una energía cinética total igual o mayor que la ***energía de activación*** (E_a), que es *la mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química.* Cuando las moléculas chocan, forman un ***complejo activado*** (también denominado ***estado de***

fotosíntesis. Los animales se comen las plantas y exhalan el carbono-14 como CO_2. El carbono-14 participa en muchos aspectos del ciclo del carbono. El ^{14}C que se pierde por desintegración radiactiva se renueva constantemente por la producción de nuevos isótopos en la atmósfera. En estos procesos de desintegración-renovación se establece un equilibrio dinámico donde la relación entre ^{14}C y ^{12}C permanece constante en la materia viva. Pero cuando una planta o un animal muere, el isótopo de carbono-14 no vuelve a renovarse, por lo que la relación disminuye por desintegración del ^{14}C. Este mismo cambio ocurre con los átomos de carbono atrapados en el carbón, en el petróleo o en la madera del subsuelo y, por supuesto, en las momias egipcias. Después de algunos años, en proporción hay menos núcleos de ^{14}C en una momia que en una persona viva.

En 1955, Willard F. Libby[1] sugirió que este hecho se podría utilizar para calcular el tiempo que el isótopo de carbono-14 de un espécimen en particular, ha seguido desintegrándose sin renovarse. Se reordena la ecuación (13.3) para quedar

$$\ln\frac{N_0}{N} = kt$$

donde N_0 y N son el número de núcleos de ^{14}C presentes a $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Como la velocidad de desintegración es directamente proporcional al número de núcleos de ^{14}C presentes, la ecuación anterior se reescribe como

[1] Willard Frank Libby (1908-1980). Químico norteamericano. Libby recibió el Premio Nobel de Química en 1960 por su trabajo en la datación con carbono radiactivo.

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{N_0}{N}$$

$$= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4}\ \text{años}^{-1}} \ln \frac{\text{velocidad de desintegración a } t = 0}{\text{velocidad de desintegración a } t = t}$$

$$= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4}\ \text{años}^{-1}} \ln \frac{\text{velocidad de desintegración de la muestra reciente}}{\text{velocidad de desintegración de la muestra antigua}}$$

Conociendo k y las velocidades de desintegración de una muestra reciente y una antigua, puede calcularse t, que es la edad de la muestra antigua. Esta ingeniosa técnica se basa en una idea asombrosamente sencilla. Su éxito depende de la exactitud con que se pueda medir la velocidad de desintegración. En muestras recientes, la relación $^{14}C/^{12}C$ es aproximadamente de $1/10^{12}$, por lo que el equipo que se utiliza para medir la desintegración radiactiva debe ser muy sensible. La precisión es más difícil para muestras más antiguas porque contienen una cantidad todavía menor de núcleos de ^{14}C. Sin embargo, la datación con carbono radiactivo se ha convertido en una herramienta de gran valor para calcular la edad de piezas arqueológicas, pinturas y objetos que datan de hace 1 000 o 50 000 años.

Una de las últimas aplicaciones del uso de la técnica del carbono radiactivo fue la determinación de la edad del sudario de Turín. En 1988, tres laboratorios de Europa y Estados Unidos, que trabajaron con muestras de menos de 50 mg del sudario, en forma independiente demostraron, mediante la técnica del carbono-14, que el sudario data de entre 1260 d.C. y 1390 d.C. Por tanto, el sudario no pudo haber sido la mortaja de Cristo.

transición) que es *una especie formada temporalmente por las moléculas de reactantivo, como resultado de la colisión, antes de formar el producto.*

En la figura 13.15 se muestran dos perfiles diferentes de energía potencial para la reacción



$$A + B \longrightarrow C + D$$

Si los productos son más estables que los reactivos, entonces la reacción se verá acompañada por una liberación de calor, es decir, la reacción es exotérmica (figura 13.15*a*). Por otra parte, si los productos son menos estables que los reactivos, entonces la mezcla de reacción absorberá calor de los alrededores y se tendrá una reacción endotérmica

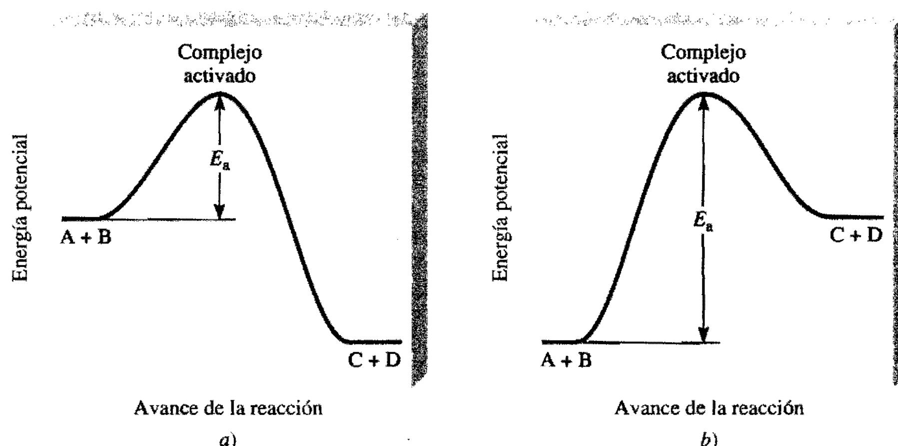


FIGURA 13.15 *Perfiles de energía potencial para reacciones a) exotérmicas y b) endotérmicas. Estos gráficos muestran el cambio en la energía potencial a medida que los reactivos A y B se convierten en los productos C y D. El complejo activado es una especie altamente inestable con una elevada energía potencial. La energía de activación está definida para la reacción directa, tanto en a) como en b). Observe que los productos C y D son más estables que los reactivos en a) y menos estables que los reactivos en b).*

(figura 13.15*b*). En ambos casos se construye un gráfico de energía potencial del sistema reaccionante contra el avance de la reacción. Cualitativamente, estos gráficos muestran los cambios de energía potencial a medida que los reactivos se van convirtiendo en productos.

Puede pensarse en la energía de activación como una barrera que evita que reaccionen las moléculas menos energéticas. Debido a que, en una reacción común, el número de moléculas reactivas es muy grande, la velocidad y, por tanto, la energía cinética de las moléculas, varía mucho. En general, sólo una pequeña fracción de las moléculas que chocan, las que se mueven más rápido, tienen suficiente energía cinética para superar la energía de activación. Estas moléculas pueden, entonces, participar en la reacción. Ahora es explicable el aumento de la velocidad (o de la constante de velocidad) con la temperatura: la velocidad de las moléculas obedece la distribución de Maxwell que se muestra en la figura 5.17. Compare la distribución de las velocidades a dos temperaturas diferentes. Debido a que a mayor temperatura están presentes más moléculas con mayor energía, la velocidad de formación del producto también es mayor a mayor temperatura.

La ecuación de Arrhenius

La dependencia de la constante de velocidad de una reacción respecto de la temperatura se expresa por medio de la siguiente ecuación, conocida como la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{13.8}$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción (en kJ/mol), R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), T es la temperatura absoluta y e es la base de la escala de logaritmos naturales (véase el apéndice 4). La cantidad A representa la frecuencia de las colisiones y se llama factor de frecuencia. Se puede tratar como una constante para un sistema de reacción determinado en un amplio intervalo de temperatura. La ecuación (13.8) muestra que la constante de velocidad es directamente proporcional a A y, por tanto, a la frecuencia de las colisiones. Además, por el signo negativo asociado con el exponente E_a/RT, la constante de velocidad disminuye cuando aumenta la energía de activación y aumenta con el incremento en la temperatura. Esta ecuación se expresa de una forma más útil, aplicando el logaritmo natural en ambos lados:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln Ae^{-E_a/RT} \\ &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \end{aligned} \tag{13.9}$$

La ecuación (13.9) se reacomoda como la ecuación de una recta:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln k & = & \left(-\frac{E_a}{R}\right) & \left(\frac{1}{T}\right) & + & \ln A & \quad (13.10) \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow & \\ y & = & m & x & + & b & \end{array}$$

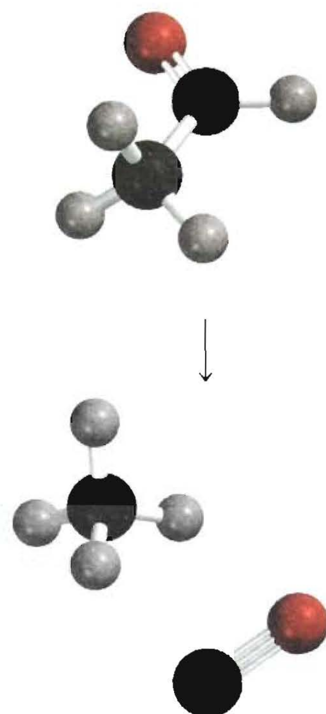
Entonces, un gráfico de ln k contra $1/T$ forma una línea recta, cuya pendiente m es igual a $-E_a/R$ y cuya intersección b con la ordenada (el eje y) es ln A.

En el siguiente ejemplo se demuestra un método gráfico para determinar la energía de activación de una reacción.

Ejemplo 13.7 Las constantes de velocidad para la descomposición del acetaldehído



$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$



se midieron a cinco temperaturas diferentes. Los datos se presentan en la tabla. Trace un gráfico de ln k contra $1/T$ y determine la energía de activación (en kJ/mol) para la reacción. Observe que la reacción es de orden "$\frac{3}{2}$" respecto de CH_3CHO, por lo que k tiene como unidades $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot$ s.

k $(1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s)$	T (K)
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810

Razonamiento y solución De acuerdo con la ecuación (13.10), un gráfico de ln k contra $1/T$ forma una línea recta, cuya pendiente es $-E_a/R$. Al hacer la conversión de los datos se obtiene la tabla siguiente:

ln k	$1/T$ (K^{-1})
−4.51	1.43×10^{-3}
−3.35	1.37×10^{-3}
−2.254	1.32×10^{-3}
−1.070	1.27×10^{-3}
−0.237	1.23×10^{-3}

El gráfico de estos datos es la de la figura 13.16. La pendiente de la recta se calcula a partir de dos pares de coordenadas:

$$\text{pendiente} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{(1.41 - 1.24) \times 10^{-3} K^{-1}} = -2.09 \times 10^4 \text{ k}$$

A partir de la ecuación (13.10)

$$\text{pendiente} = -\frac{E_a}{R} = -2.09 \times 10^4 \text{ K}$$

$$E_a = (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(2.09 \times 10^4 \text{ K})$$

$$= 1.74 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$= 1.74 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$$

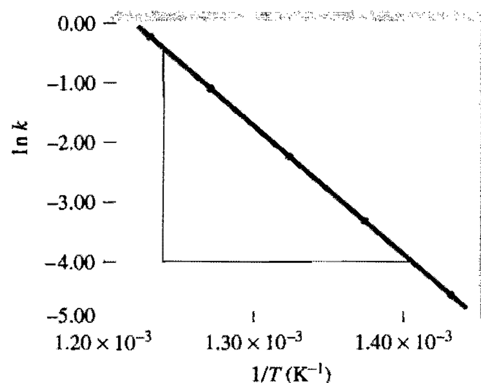


FIGURA 13.16 *Gráfico de ln k contra 1/T.*

Comentario Es importante observar que, a pesar de que la constante de velocidad tiene las unidades $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s$, la cantidad ln k no tiene unidades (no es posible sacar el logaritmo de una unidad).

Problema similar: 13.37.

Ejercicio La constante de velocidad de segundo orden de la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en una molécula de nitrógeno y un átomo de oxígeno, se ha medido a diferentes temperaturas:

k ($1/M \cdot s$)	t (°C)
1.87×10^{-3}	600
0.0113	650
0.0569	700
0.244	750

Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

Una ecuación que relaciona las constantes de velocidad k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2, puede utilizarse para calcular la energía de activación o para encontrar la constante de velocidad a otra temperatura, si se conoce la energía de activación. Para obtener dicha ecuación se empieza con la ecuación (13.9):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Al restar ln k_2 de ln k_1, se tiene

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \qquad (13.11)$$

En el siguiente ejemplo se muestra el uso de la ecuación que se acaba de obtener.

Ejemplo 13.8 La constante de velocidad de una reacción de primer orden es $3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ a 298 K. ¿Cuál es la constante de velocidad a 350 K si la energía de activación para la reacción es 50.2 kJ/mol?

Razonamiento y solución Se aplica la ecuación (13.11). Los datos son

$$k_1 = 3.46 \times 10^{-2} s^{-1} \qquad k_2 = ?$$
$$T_1 = 298\ K \qquad T_2 = 350\ K$$

Al sustituir en la ecuación (13.11),

$$\ln\frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = \frac{50.2 \times 10^3\ J/mol}{8.314\ J/K \cdot mol}\left[\frac{298\ K - 350\ K}{(298\ K)(350\ K)}\right]$$

Resolviendo la ecuación, se tiene

$$\ln\frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = -3.01$$

$$\frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = e^{-3.01} = 0.0493$$

$$k_2 = 0.702\ s^{-1}$$

Comentario Se espera que la constante de velocidad sea más grande a mayor temperatura. Por tanto, la respuesta resulta razonable.

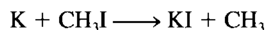
Problema similar: 13.40.

Ejercicio La constante de velocidad de primer orden para la reacción del cloruro de metilo (CH_3Cl) con agua para producir metanol (CH_3OH) y ácido clorhídrico (HCl) es $3.32 \times 10^{-10}\ s^{-1}$ a 25°C. Calcule la constante de velocidad a 40°C si la energía de activación es 116 kJ/mol.



Orientación de las colisiones

Para las reacciones sencillas (por ejemplo, reacciones entre átomos), se iguala el factor de frecuencia (A) en la ecuación de Arrhenius, con la frecuencia de las colisiones entre las especies reactivas. Para reacciones más complejas, también se debe considerar el "factor de orientación", es decir, cómo se orientan unas con otras las moléculas reactivas. La reacción entre átomos de potasio (K) y yoduro de metilo (CH_3I) para formar yoduro de potasio (KI) y radicales metilo (CH_3) ejemplifica este punto:



$$K + CH_3I \longrightarrow KI + CH_3$$

Esta reacción resulta favorecida cuando los átomos de K chocan con el átomo de I del CH_3I (figura 13.17). De otra manera no se forman productos o se obtienen en muy poca cantidad. La naturaleza del factor de orientación se analiza con detalle en estudios más avanzados de cinética química.

13.5 Mecanismos de reacción

Como se mencionó con anterioridad, una ecuación química global balanceada no indica mucho con respecto de cómo se lleva a cabo la reacción. En muchos casos, sólo repre-

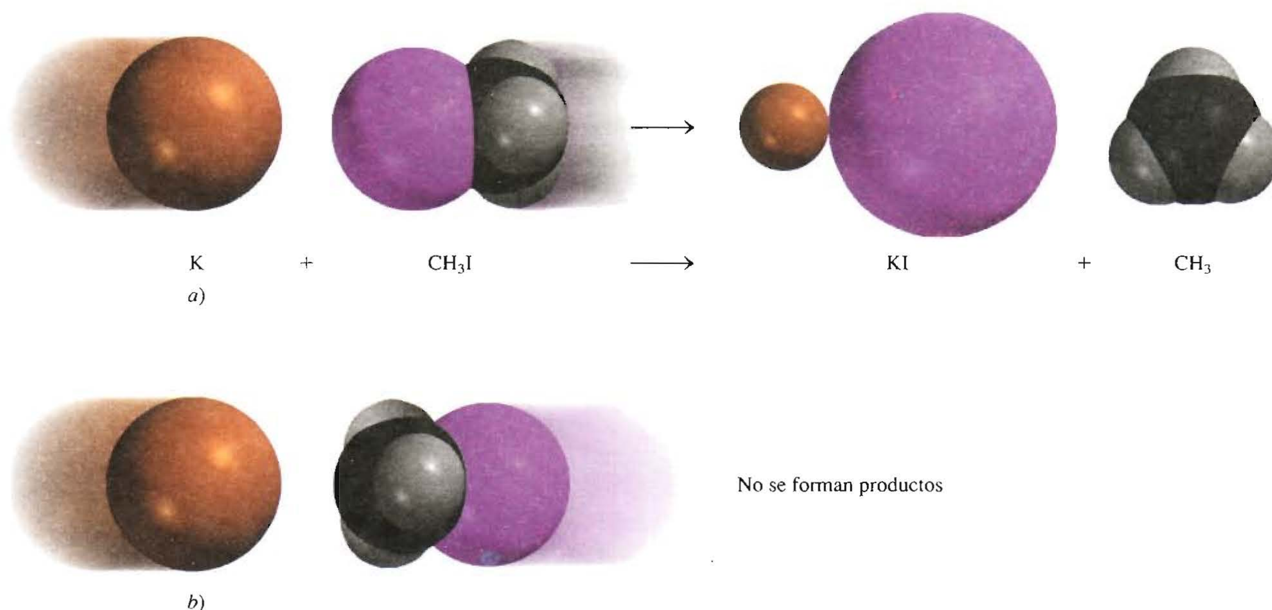
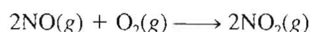


FIGURA 13.17 *Orientación relativa de las moléculas que reaccionan. La reacción se efectúa sólo cuando el átomo de K choca directamente con el átomo de I.*

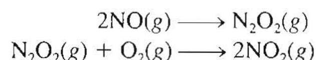
senta la suma de varios ***pasos elementales***, o *reacciones elementales, una serie de reacciones sencillas que representan el avance de la reacción global a nivel molecular.* El término que se utiliza para *la secuencia de pasos elementales que conducen a la formación del producto* es el ***mecanismo de reacción***. El mecanismo de reacción es comparable con la ruta, o el camino, que se sigue durante un viaje; la ecuación química global sólo especifica el origen y el destino.

Como ejemplo de un mecanismo de reacción, considere la reacción entre óxido nítrico y oxígeno:



$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

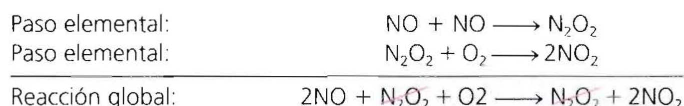
Se sabe que los productos no se forman directamente como resultado de la colisión de dos moléculas de NO con una molécula de O_2, porque se ha detectado la presencia de N_2O_2 durante el curso de la reacción. Suponga que la reacción en realidad se lleva a cabo en dos pasos elementales, como sigue:



$$2NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$
$$N_2O_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En la primera etapa elemental, dos moléculas de NO chocan para formar una molécula de N_2O_2. Después sigue la reacción entre N_2O_2 y O_2 para formar dos moléculas de NO_2. La ecuación química global, que representa el cambio total, está dada por la suma de los pasos elementales:

La suma de los pasos elementales debe dar la ecuación global balanceada.



Paso elemental:	$NO + NO \longrightarrow N_2O_2$
Paso elemental:	$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$
Reacción global:	$2NO + \cancel{N_2O_2} + O2 \longrightarrow \cancel{N_2O_2} + 2NO_2$

Las especies como el N_2O_2 se llaman ***intermediarios*** porque *aparecen en el mecanismo de la reacción (es decir, en los pasos elementales) pero no en la ecuación global balanceada.* Recuerde que un intermediario siempre se forma en un paso elemental inicial y se consume en uno posterior.

La ***molecularidad de una reacción*** es *el número de moléculas que reaccionan en un paso elemental.* Estas moléculas pueden ser las mismas o diferentes. Cada uno de los pasos elementales estudiados es una ***reacción bimolecular***, *un paso elemental que involucra dos moléculas.* Un ejemplo de una ***reacción unimolecular***, *un paso elemental en el que sólo participa una molécula reaccionante*, es la conversión de ciclopropano en propeno, estudiada en el ejemplo 13.3. Se conocen muy pocas ***reacciones trimoleculares***, *reacciones donde participan tres moléculas en un paso elemental*, debido a que el encuentro simultáneo de tres moléculas es mucho menos probable que una colisión bimolecular.

Las leyes de velocidad y los pasos elementales

El conocimiento de los pasos elementales de una reacción permite deducir la ley de velocidad. Suponga que se tiene la siguiente reacción elemental:

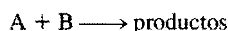


$$\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

Debido a que sólo hay una molécula presente, se trata de una reacción unimolecular. Cuanto mayor sea el número de moléculas de A presentes, mayor será la velocidad de formación del producto. Entonces, la velocidad de una reacción unimolecular es directamente proporcional a la concentración de A, es decir, es de primer orden respecto de A:

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]$$

Para una reacción elemental bimolecular, que incluye moléculas de A y B



$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{productos}$$

la velocidad de formación del producto depende de la frecuencia con que choquen A y B, lo que a su vez depende de las concentraciones de A y B. Entonces, la velocidad se expresa como

$$\text{velocidad} = k[\text{A}][\text{B}]$$

De manera similar, para una reacción elemental bimolecular del tipo



$$\text{A} + \text{A} \longrightarrow \text{productos}$$



o

$$2\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

la velocidad se convierte en

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]^2$$

Los ejemplos anteriores muestran que, en una reacción elemental, el orden de reacción respecto de cada reactivo es igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación química de ese paso. En general no es posible decir a simple vista, a partir de una ecuación balanceada, si la reacción ocurre tal como se muestra o en una serie de etapas. Esto se determina en el laboratorio.

Cuando se estudia una reacción que tiene más de un paso elemental, la ley de velocidad para el proceso global está dada por el ***paso determinante de la velocidad***, que es *el paso más lento de la secuencia de pasos que conducen a la formación del producto.*

Una analogía para el paso determinante de la velocidad sería el flujo del tránsito en una carretera estrecha. Suponiendo que los automóviles no pueden rebasarse en dicha carretera, la velocidad a la cual viaja un automóvil dependerá del que se mueva más lento.

FIGURA 13.18 *Secuencia de pasos en el estudio de un mecanismo de reacción.*



Los estudios experimentales de los mecanismos de reacción inician con la recolección de datos (mediciones de velocidad). A continuación se analizan los datos para la determinación de la constante de velocidad y del orden de una reacción, y también se expresa la ley de la velocidad. Por último, se sugiere un posible mecanismo para la reacción, en términos de pasos elementales (figura 13.18). Los pasos elementales deben satisfacer dos requisitos:

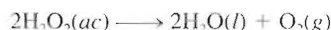
- La suma de los pasos elementales debe dar la ecuación global balanceada para la reacción.
- El paso determinante de la velocidad debe predecir la misma ley de velocidad que la que se determina de manera experimental.

Recuerde que para proponer el esquema de una reacción debe detectarse la presencia de algún (o algunos) intermediario(s) formado(s) en uno o más de los pasos elementales.

La descomposición del peróxido de hidrógeno y la formación de yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular muestran la forma de determinar un mecanismo de reacción, partiendo de estudios experimentales.

Descomposición del peróxido de hidrógeno

La descomposición del peróxido de hidrógeno se facilita por la presencia de iones yoduro (figura 13.19). La reacción global es



$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Experimentalmente se encontró que la ley de velocidad es

$$\text{velocidad} = k[H_2O_2][I^-]$$

Por lo que la reacción es de primer orden tanto respecto de H_2O_2 como de I^-.

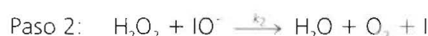
Como se ve, la descomposición de H_2O_2 no procede en un solo paso elemental que corresponda a la ecuación global balanceada. Si así fuera, la reacción sería de segundo orden respecto de H_2O_2 (como resultado de la colisión de dos moléculas de H_2O_2). Además, el ion I^-, que no aparece en la ecuación global, aparece en la expresión de la ley de velocidad. ¿Cómo se explican estos hechos? Primero, se puede explicar la ley de velocidad observada suponiendo que la reacción se lleva a cabo en dos pasos elementales independientes, cada uno de los cuales es bimolecular:



FIGURA 13.19 *La descomposición del peróxido de hidrógeno está catalizada por el ion yoduro. Se agregaron unas cuantas gotas de un jabón líquido a la disolución para exagerar el desprendimiento del oxígeno gaseoso. (Parte de los iones yoduro se oxidan a yodo molecular, que reacciona con los iones yoduro para formar el ion triyoduro I_3^-, que es de color café.)*



Paso 1: $H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^-$



Paso 2: $H_2O_2 + IO^- \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + I^-$

Si, además, se supone que el paso 1 es el paso determinante de la velocidad, entonces la velocidad de la reacción se determina a partir del primer paso solo:

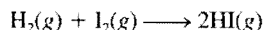
$$\text{velocidad} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

Observe que el ion IO^- es un intermediario ya que no aparece en la ecuación global balanceada. A pesar de que el ion I^- tampoco aparece en la ecuación global, el I^- difiere

del IO^- en que el primero está presente tanto al inicio de la reacción como cuando se ha completado. La función del I^- es aumentar la velocidad de la reacción, es decir, es un *catalizador*. En la siguiente sección se estudiará la catálisis.

La reacción del yoduro de hidrógeno

Un mecanismo de reacción común es aquel que incluye, por lo menos, dos pasos elementales, el primero de los cuales es muy rápido, tanto en la dirección directa como en la inversa, comparado con el segundo paso. Un ejemplo lo constituye la reacción entre hidrógeno molecular y yodo molecular, para producir yoduro de hidrógeno:

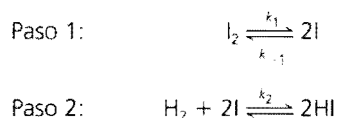


$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

Experimentalmente se encontró que la ley de velocidad es

$$\text{velocidad} = k[H_2][I_2]$$

Durante muchos años se pensó que la reacción ocurría tal como está escrita; es decir, que era una reacción bimolecular que requería una molécula de hidrógeno y una molécula de yodo, como antes se muestra. Sin embargo, los químicos de la década de 1960 encontraron que el mecanismo real es más complicado. Se propuso un mecanismo de dos pasos:



Paso 1: $I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I$

Paso 2: $H_2 + 2I \overset{k_2}{\rightleftharpoons} 2HI$

donde k_1, k_{-1} y k_2 son las constantes de velocidad para las reacciones. Los átomos de I son los intermediarios en esta reacción.

Cuando inicia la reacción, hay muy pocos átomos de I presentes. Pero, a medida que se disocia el I_2, disminuye su concentración mientras que la de I aumenta. Por tanto, en el paso 1, la velocidad directa disminuye, mientras que la velocidad inversa aumenta. Muy pronto se igualan las dos velocidades y se establece un equilibrio químico. Debido a que las reacciones elementales del paso 1 son mucho más rápidas que las del paso 2, se alcanza el equilibrio antes de que ocurra una reacción significativa con el hidrógeno y por tanto éste persiste a través de la reacción.

El equilibrio químico se estudiará en el siguiente capítulo.

En las condiciones de equilibrio del paso 1, la velocidad directa es igual a la velocidad inversa, es decir,

$$k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2$$

o

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[I_2]$$

La velocidad de la reacción está dada por el paso lento, el paso determinante de la velocidad, que es el paso 2:

$$\text{velocidad} = k_2[H_2][I]^2$$

Al sustituir la expresión para $[I]^2$ en esta ley de velocidad, se obtiene

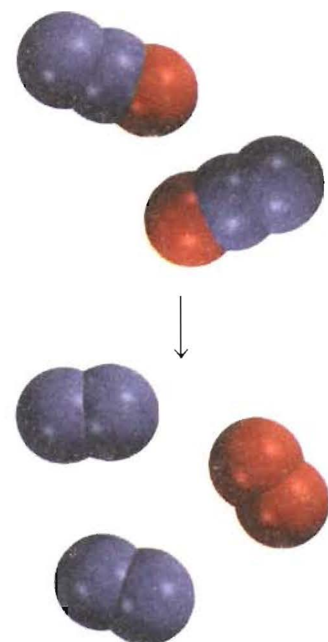
$$\text{velocidad} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2]$$
$$= k[H_2][I_2]$$

donde $k = k_1k_2/k_{-1}$. Como se observa, este mecanismo en dos pasos también proporciona la ley de velocidad correcta para la reacción. Esta concordancia, además de la presencia

de los átomos de I como intermediarios, constituye una fuerte evidencia para avalar este mecanismo como correcto.

Por último, se observa que no todas las reacciones tienen un solo paso determinante de la velocidad. Una reacción puede tener dos o más pasos igualmente lentos. En general el análisis de la cinética de dichas reacciones es más complicado.

El siguiente ejemplo se refiere al estudio del mecanismo de una reacción relativamente sencilla.



Ejemplo 13.9 Se cree que la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en fase gaseosa procede a través de dos pasos elementales:



Paso 1: $N_2O \xrightarrow{k_1} N_2 + O$



Paso 2: $N_2O + O \xrightarrow{k_2} N_2 + O_2$

Experimentalmente se encontró que la ley de velocidad es velocidad $= k[N_2O]$. *a*) Escriba una ecuación para la reacción global. *b*) Identifique los intermediarios. *c*) ¿Qué puede decirse acerca de las velocidades relativas de los pasos 1 y 2?

Razonamiento y solución *a*) Al sumar las ecuaciones de los pasos 1 y 2 se obtiene la reacción global

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

b) Debido a que en el primer paso elemental se forma el átomo de O y no aparece en la ecuación global balanceada, es un intermediario.

c) Si se supone que el paso 1 es el paso determinante de la velocidad (es decir, si $k_2 \gg k_1$), entonces la velocidad de la reacción global está dada por



$$\text{velocidad} = k_1[N_2O]$$

y $k = k_1$.

Problema similar: 13.49.

Ejercicio Se cree que la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2 procede a través de dos pasos:



Paso 1: $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$



Paso 2: $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$

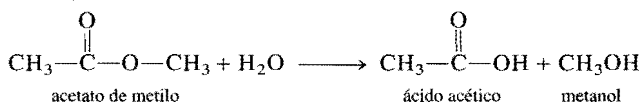
La ley de velocidad experimental es, velocidad $= k[NO_2]^2$. *a*) Escriba la ecuación para la reacción global. *b*) Identifique el intermediario. *c*) ¿Qué puede decirse en cuanto a las velocidades relativas de los pasos 1 y 2?

Confirmación experimental de los mecanismos de reacción

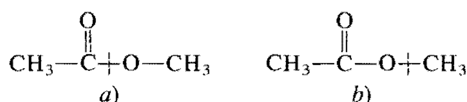
¿Cómo se puede comprobar si es correcto el mecanismo que se propone para una reacción en particular? En el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno se podría tratar de detectar la presencia de los iones IO^- por métodos espectroscópicos. La evidencia de su presencia confirmaría el esquema de la reacción. De manera similar, para la reacción del yoduro de hidrógeno, la detección de átomos de yodo confirmaría el mecanismo en dos pasos. Por ejemplo, el I_2 se disocia en átomos cuando se irradia con luz visible. Por tanto, se puede predecir que la formación de HI a partir de H_2 y de I_2 aumenta

a medida que aumenta la intensidad de la luz, ya que así se incrementa la concentración de átomos de I. En efecto, esto es lo que se observa.

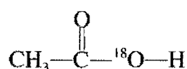
En otro caso, los químicos quisieron saber cuál enlace C—O se rompe durante la reacción entre el acetato de metilo y el agua, con el fin de entender mejor el mecanismo de la reacción



Las dos posibilidades son

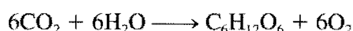


Para distinguir entre los esquemas *a*) y *b*), los químicos utilizaron agua que contenía el isótopo oxígeno-18, en lugar del agua común (que contiene el isótopo oxígeno-16). Cuando se utilizó agua con oxígeno-18, sólo el ácido acético formado contenía oxígeno-18:



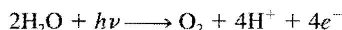
Por tanto, la reacción debe haber ocurrido a través del esquema de ruptura de *a*), ya que el producto formado mediante el esquema *b*) retendría los dos átomos de oxígeno originales.

Otro ejemplo lo constituye la fotosíntesis, el proceso mediante el cual las plantas verdes producen glucosa a partir de dióxido de carbono y agua



$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Una pregunta que surgió en los estudios iniciales de la fotosíntesis fue si el oxígeno molecular provenía del agua, del dióxido de carbono, o de ambos. Al utilizar agua que contenía el isótopo oxígeno-18 se demostró que el oxígeno liberado provenía del agua y no del dióxido de carbono, ya que el O_2 contenía sólo isótopos ^{18}O. Este resultado confirmó el mecanismo de que las moléculas de agua "se rompen" por acción de la luz:



$$2H_2O + h\nu \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

donde $h\nu$ representa la energía de un fotón. Los fotones y los electrones se utilizan para que se lleven a cabo reacciones que son desfavorables energéticamente, pero que son necesarias para el crecimiento y las funciones de las plantas.

Estos ejemplos proporcionan cierta idea de cómo los químicos deben tener inventiva para estudiar los mecanismos de reacción. Sin embargo, para reacciones complejas es casi imposible probar el hecho de que un mecanismo en particular sea el único.

13.6 Catálisis

Un aumento en la temperatura también incrementa la velocidad de la reacción. Sin embargo, los productos que se forman a temperaturas elevadas pueden participar en otras reacciones y, de esta forma, disminuir el rendimiento.

Como se observó antes, en la descomposición del peróxido de hidrógeno la velocidad de reacción depende de la concentración de iones yoduro I^- a pesar de que no aparecen en la ecuación global. Se mencionó que el I^- actúa como catalizador para la reacción. Un ***catalizador*** es *una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin*

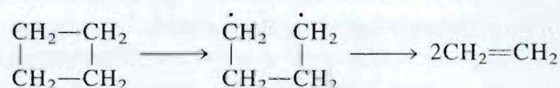
Femtoquímica

La posibilidad de analizar las reacciones químicas a nivel molecular es una de las metas químicas más perseguidas. El logro de esta meta significa que los químicos serán capaces de comprender cuándo se llevará a cabo una reacción y cómo depende su velocidad de la temperatura y de otros parámetros. Desde un punto de vista práctico, esta información ayudará a los químicos a tener control sobre la velocidad de las reacciones y a lograr aumentar los rendimientos. La comprensión total de un mecanismo de reacción requiere del conocimiento detallado del complejo activado (también denominado estado de transición). Sin embargo, el estado de transición es una especie muy energética que no puede aislarse debido a que su vida media es muy corta.

La situación cambió en la década de 1980, cuando los químicos del Instituto Tecnológico de California utilizaron pulsos muy cortos de láser para investigar las reacciones químicas. Como los estados de transición duran sólo entre 10 y 1 000 femtosegundos, los pulsos de láser que se necesitan para comprobar su existencia deben ser muy cortos. (1 femtosegundo, o 1 fs es 1×10^{-15} s. Para poder apreciar la duración tan corta de este tiempo, observe que en un segundo hay tantos femtosegundos como segundos hay ¡en 32 millones de años!) Una de las reacciones que se estudiaron fue la descomposición del ciclobutano (C_4H_8) para formar etileno (C_2H_4). Hay dos mecanismos posibles. El primero consiste en un proceso de un solo paso en el que dos enlaces carbono-carbono se rompen de manera simultánea para formar el producto.



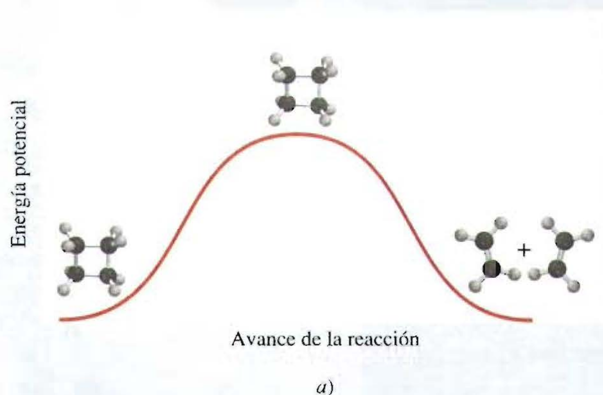
El segundo mecanismo consta de dos pasos, con un intermediario

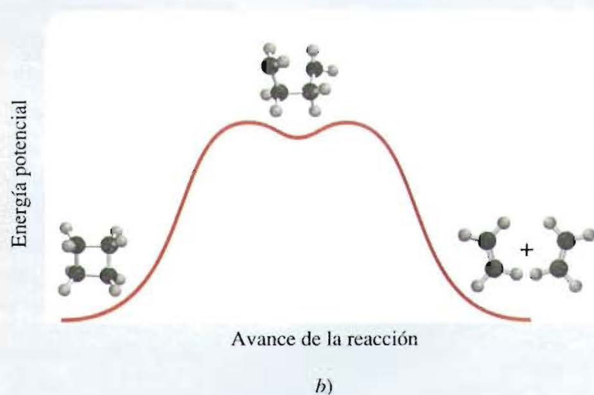


donde cada punto representa un electrón desapareado.

Los químicos del Instituto Tecnológico de California iniciaron la reacción con un dispositivo de láser de pulsos, que hizo que el reactivo tomara energía. La primera sonda de pulsos golpeó las moléculas unos cuantos femtosegundos después y continuó miles de veces más, cada 10 fs aproximadamente, durante la reacción. Cada sonda de pulsos producía un espectro de absorción y los cambios en el espectro revelaron el movimiento de la molécula y los enlaces en el estado de transición. Los químicos contaban con una cámara que tenía diferentes velocidades en el disparador, para poder capturar el avance de la reacción. Los resultados mostraron que el segundo mecanismo es el correcto. El tiempo de vida del intermediario es aproximadamente de 700 fs.

La técnica del láser en femtosegundos se ha aplicado para conocer el mecanismo de muchas reacciones químicas y de muchos procesos biológicos, como la fotosíntesis y la visión. Se ha generado una nueva área en la cinética química, que se conoce como femtoquímica.





La descomposición de ciclobutano para formar dos moléculas de etileno puede llevarse a cabo en una de dos formas. a) La reacción procede en un solo paso, que implica la ruptura simultánea de dos enlaces C—C. b) La reacción procede en dos pasos, con la formación de un intermediario de vida corta en el que se ha roto un enlace. El intermediario tiene que superar una pequeña barrera energética para convertirse en los productos finales. El mecanismo correcto es el b).

consumirse. El catalizador puede reaccionar para formar un intermediario, pero se regenera en un paso subsecuente de la reacción.

En la preparación de oxígeno molecular en el laboratorio, se calienta una muestra de clorato de potasio, como se muestra en la figura 4.12*b*). La reacción es



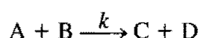
$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Sin embargo, este proceso de descomposición térmica es muy lento en ausencia de un catalizador. La velocidad de descomposición puede aumentarse en forma evidente agregando una pequeña cantidad del catalizador dióxido de manganeso(II) (MnO_2), un polvo de color negro. Al final de la reacción es posible recuperar todo el MnO_2, de la misma manera que todos los iones I^- permanecen después de la descomposición del H_2O_2.

Un catalizador acelera una reacción al involucrar una serie de pasos elementales con cinéticas más favorables que aquellas que existen en su ausencia. A partir de la ecuación (13.8) se sabe que la constante de velocidad k (y, por tanto, la velocidad) de una reacción depende del factor de frecuencia A y de la energía de activación E_a; cuanto mayor sea A, o menor E_a, mayor será la velocidad. En muchos casos, un catalizador aumenta la velocidad disminuyendo la energía de activación de una reacción.

Para continuar con la analogía del tránsito que se utilizó en este capítulo, añadir un catalizador puede compararse con la construcción de un túnel a través de una montaña, para conectar dos pueblos que estaban unidos por un camino sinuoso en la montaña.

Suponga que la siguiente reacción tiene cierta constante de velocidad k y una energía de activación E_a.



$$A + B \xrightarrow{k} C + D$$

Sin embargo, en presencia de un catalizador, la constante de velocidad es k_c (denominada *constante de velocidad catalítica*):



$$A + B \xrightarrow{k_c} C + D$$

Por la definición de un catalizador,

$$\text{velocidad}_{\text{con catalizador}} > \text{velocidad}_{\text{sin catalizador}}$$

En la figura 13.20 se observan los perfiles de energía potencial para ambas reacciones. Observe que las energías totales de los reactivos (A y B) y de los productos (C y D) no se alteran por el catalizador; la única diferencia entre las dos es una disminución en la energía de activación de E_a a E'_a. Debido a que la energía de activación de la reacción inversa también disminuye, un catalizador aumenta la velocidad de la reacción inversa exactamente igual que lo hace con la directa.

Un catalizador disminuye la energía de activación, tanto para la reacción directa como para la inversa.

Existen tres tipos generales de catálisis, dependiendo de la naturaleza de la sustancia que aumenta la velocidad: catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis enzimática.

Catálisis heterogénea

En la *catálisis heterogénea*, los reactivos y el catalizador están en fases distintas. Por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. La catálisis heterogénea es, con mucho, el tipo más importante de catálisis en la industria química, especialmente en la síntesis de muchos compuestos químicos. Aquí se describirán tres ejemplos específicos de catálisis heterogénea que intervienen en la producción anual de millones de toneladas de productos químicos, en una escala industrial.

Metales que, al igual que algunos de sus compuestos, se utilizan en la catálisis heterogénea. Véase la figura 8.3 de la página 294 para el código de los colores.

La síntesis de Haber para el amoniaco

El amoniaco es una sustancia inorgánica de gran valor que se utiliza en la industria de los fertilizantes, en la manufactura de explosivos y en muchas otras áreas. A finales del siglo

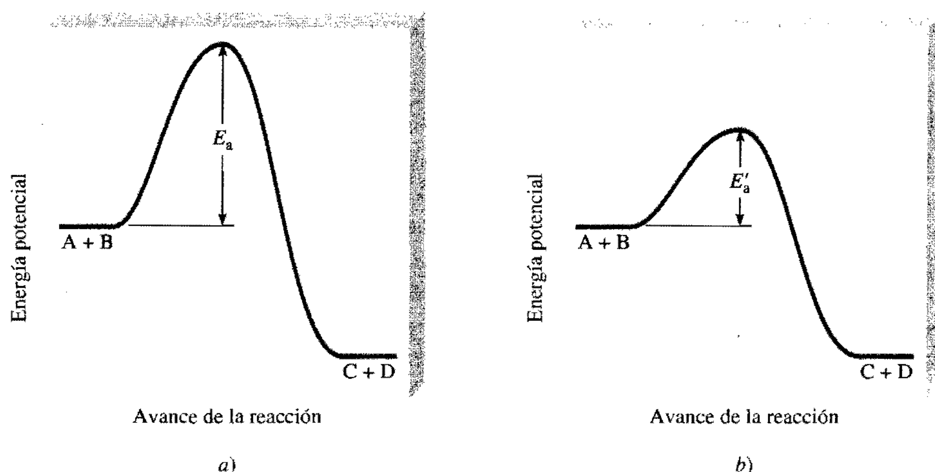


FIGURA 13.20 *Comparación entre la barrera de la energía de activación de una reacción sin catalizador y de la misma reacción con un catalizador. El catalizador disminuye la barrera energética pero no afecta la energía real de los reactivos o de los productos. A pesar de que los reactivos y los productos son los mismos en ambos casos, los mecanismos de reacción y las leyes de velocidad son diferentes en a) y en b).*

antepasado, muchos químicos se esforzaron por sintetizar amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. La fuente de nitrógeno atmosférico es prácticamente inagotable y el hidrógeno gaseoso se produce fácilmente pasando vapor sobre carbón calentado:



$$H_2O(g) + C(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

El hidrógeno también puede obtenerse como subproducto de la refinación del petróleo.

La formación de NH_3 a partir de N_2 y de H_2 es exotérmica:

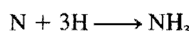


$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92.6 \text{ kJ}$$

Pero la velocidad de la reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente. Para que una reacción sea una operación práctica a gran escala, debe proceder a una velocidad apreciable y debe dar un alto rendimiento del producto deseado. Al aumentar la temperatura se acelera la reacción anterior, pero al mismo tiempo se promueve la descomposición de moléculas de NH_3 en N_2 y H_2, lo que reduce el rendimiento de NH_3.

En 1905, después de probar literalmente con cientos de compuestos a varias temperaturas y presiones, Fritz Haber descubrió que el hierro, más un pequeño porcentaje de óxidos de potasio y de aluminio, cataliza la reacción del hidrógeno con el nitrógeno para producir amoniaco, aproximadamente a 500°C. Este procedimiento se conoce como el *proceso Haber*.

En la catálisis heterogénea la superficie del catalizador sólido es, por lo general, el sitio donde se lleva a cabo la reacción. El paso inicial en el proceso Haber implica la disociación del N_2 y del H_2 en la superficie del metal (figura 13.21). Aunque las especies disociadas no son en realidad átomos libres porque están unidas a la superficie del metal, son muy reactivas. Las dos moléculas de reactivos se comportan de manera muy diferente en la superficie del catalizador. Los estudios han demostrado que el H_2 se disocia en hidrógeno atómico a temperaturas tan bajas como −196°C (el punto de ebullición del nitrógeno líquido). Por otra parte, las moléculas de nitrógeno se disocian aproximadamente a 500°C. Los átomos de N y de H, que son muy reactivos, se combinan rápidamente a altas temperaturas, para producir las deseadas moléculas de NH_3.



$$N + 3H \longrightarrow NH_3$$

La manufactura del ácido nítrico

El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes. Se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. El método industrial más

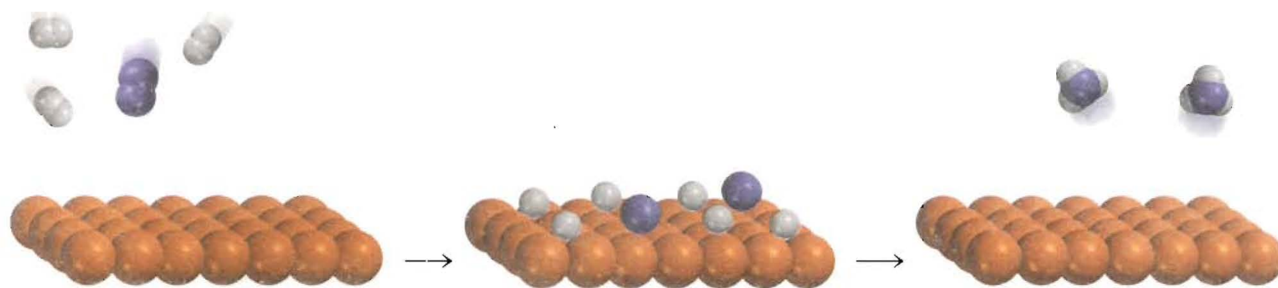


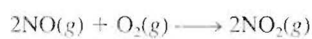
FIGURA 13.21 *Acción catalítica en la síntesis de amoniaco. Primero, las moléculas de H_2 y de N_2 se unen a la superficie del catalizador. Esta interacción debilita los enlaces covalentes de las moléculas y, finalmente, hace que las moléculas se disocien. Los átomos de H y de N, altamente reactivos, se combinan para formar las moléculas de NH_3, que abandonan la superficie.*

importante para la producción del ácido nítrico es el *proceso Ostwald*.[2] Las materias primas, amoniaco y oxígeno molecular, se calientan en presencia de un catalizador de platino-rodio (figura 13.22) aproximadamente a 800°C:



$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

El óxido nítrico formado se oxida rápidamente (sin catálisis) en dióxido de nitrógeno:



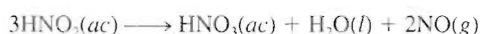
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Cuando se disuelve en agua, el NO_2 forma tanto ácido nitroso como ácido nítrico:



$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$$

Por calentamiento, el ácido nitroso se convierte en ácido nítrico como sigue:



$$3HNO_2(ac) \longrightarrow HNO_3(ac) + H_2O(l) + 2NO(g)$$

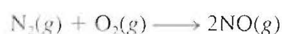
El NO generado puede recircularse para producir el NO_2 del segundo paso.



Un alambre caliente de platino resplandece cuando se mantiene sobre una disolución concentrada de amoniaco. La oxidación del amoniaco para producir óxido nítrico es catalizada por el platino y es altamente exotérmica.

Convertidores catalíticos

A altas temperaturas, dentro del motor de un automóvil en marcha, el nitrógeno y el oxígeno gaseosos reaccionan para formar óxido nítrico:



$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Cuando se libera a la atmósfera, el NO se combina rápidamente con el O_2 para formar NO_2. El dióxido de nitrógeno y otros gases emitidos por los automóviles, como monóxido de carbono (CO) y varios hidrocarburos que no se quemaron, hacen de las emisiones de un automóvil una fuente importante de contaminación del aire.

Un *hidrocarburo* es un compuesto que sólo contiene átomos de carbono y de hidrógeno. Los hidrocarburos son los principales componentes del gas natural y de la gasolina.

La mayoría de los automóviles nuevos están equipados con convertidores catalíticos (figura 13.23). Un convertidor catalítico eficiente tiene dos propósitos: oxidar el CO y los hidrocarburos que no se quemaron hasta CO_2 y H_2O y reducir el NO y el NO_2 a N_2 y O_2. Los gases calientes de emisión, a los que se les inyecta aire, pasan a través de la

[2] Wilhelm Ostwald (1853-1932). Químico alemán. Ostwald hizo contribuciones importantes a la cinética química, la termodinámica y la electroquímica. Desarrolló el proceso industrial que ahora lleva su nombre para preparar ácido nítrico. Recibió el premio Nobel de Química en 1909.

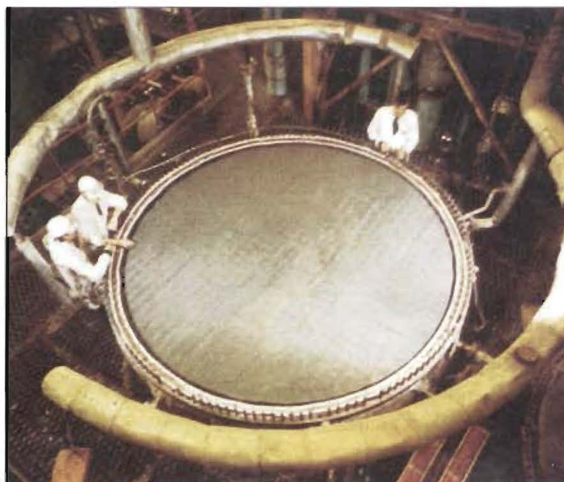
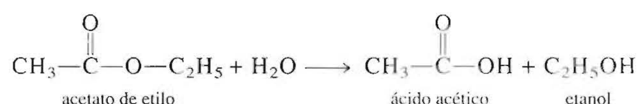


FIGURA 13.22 *Catalizador de platino-rodio utilizado en el proceso Ostwald.*

primera cámara de un convertidor para acelerar la combustión completa de los hidrocarburos y disminuir la emisión de CO. (En la figura 13.24 se muestra un corte transversal de un convertidor catalítico.) Sin embargo, debido a que las altas temperaturas aumentan la producción de NO, se requiere de una segunda cámara que contiene un catalizador diferente (un metal de transición o un óxido de un metal de transición, como CuO o Cr_2O_3) que, trabajando a menor temperatura, disocia el NO en N_2 y O_2 antes de que los gases sean expulsados por el escape.

Catálisis homogénea

En la *catálisis homogénea* los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida. La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida. Por ejemplo, la reacción de acetato de etilo con agua para formar ácido acético y etanol ocurre en forma demasiado lenta para ser medida.



$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

En ausencia del catalizador, la ley de velocidad está dada por

$$\text{velocidad} = k[CH_3COOC_2H_5]$$

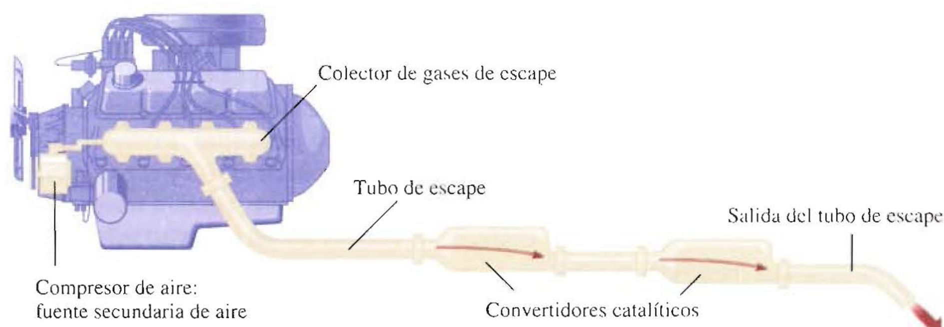


FIGURA 13.23 *Un convertidor catalítico de dos etapas, para automóviles.*

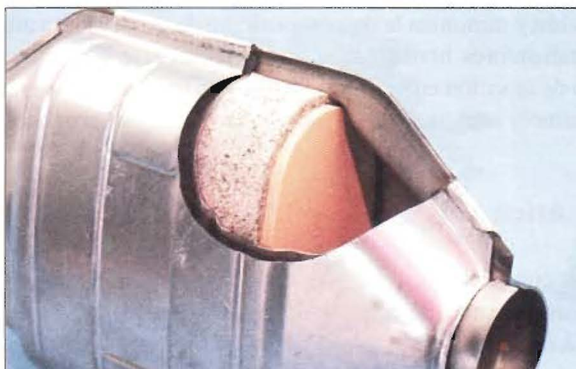


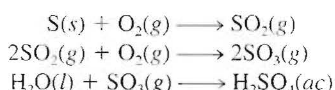
FIGURA 13.24 *Vista de la sección transversal de un convertidor catalítico. Los lechos contienen platino, paladio y rodio, que catalizan la combustión del CO y de los hidrocarburos.*

Sin embargo, la reacción puede ser catalizada por un ácido. En presencia de ácido clorhídrico, la velocidad es mayor y la ley de velocidad está dada por

$$\text{velocidad} = k_c[CH_3COOC_2H_5][H^+]$$

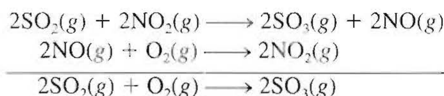
Observe que, debido a que $k_c > k$, la velocidad está determinada sólo por la fracción de la reacción que está catalizada.

La catálisis homogénea también puede llevarse a cabo en fase gaseosa. Un ejemplo conocido de reacciones catalizadas en fase gaseosa es el proceso en una cámara de plomo que durante muchos años fue el método más importante para la manufactura de ácido sulfúrico. Utilizando azufre como materia prima, se esperaría que la producción de ácido sulfúrico ocurriera según los siguientes pasos:



$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$
$$H_2O(l) + SO_3(g) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

Sin embargo, en realidad, el dióxido de azufre no se convierte directamente en trióxido de azufre; la oxidación resulta más eficiente cuando se lleva a cabo en presencia del catalizador dióxido de nitrógeno:

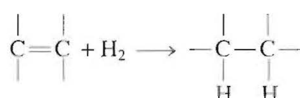


$$2SO_2(g) + 2NO_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) + 2NO(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Reacción global: $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

Observe que no existe pérdida neta de NO_2 en la reacción global, por lo que el NO_2 cumple con los requisitos de un catalizador.

En años recientes, los químicos han dedicado gran esfuerzo en el desarrollo de una clase de compuestos metálicos que sirvan como catalizadores homogéneos. Estos compuestos son solubles en varios disolventes orgánicos, por tanto, son capaces de catalizar reacciones en la misma fase en que estén disueltos los reactivos. Muchos de los procesos que catalizan son orgánicos. Por ejemplo, un compuesto de rodio, de color rojo violeta $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, cataliza la conversión de un doble enlace carbono-carbono a un enlace sencillo, como sigue:



$$\geq C{=}C\leq + H_2 \longrightarrow -\underset{H}{C}-\underset{H}{C}-$$

Ésta es una reacción importante en la industria de los alimentos. Convierte las "grasas insaturadas" (compuestos que contienen muchos enlaces C=C) en "grasas saturadas" (compuestos que contienen pocos o ningún enlace C=C).

La catálisis homogénea tiene algunas ventajas sobre la catálisis heterogénea. Por una parte, las reacciones pueden llevarse a cabo en condiciones atmosféricas, lo que reduce

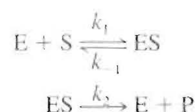
los costos de producción y minimiza la descomposición de productos, a altas temperaturas. Además, los catalizadores homogéneos pueden diseñarse para funcionar selectivamente para un tipo de reacción en particular y son más baratos que los metales preciosos (por ejemplo, platino y oro), que se utilizan en la catálisis heterogénea.

Catálisis enzimática

De todos los procesos complicados que han evolucionado en los sistemas vivos, el más complicado, y al mismo tiempo esencial, es la catálisis enzimática. Las ***enzimas*** son *catalizadores biológicos*. Lo más asombroso de las enzimas no sólo es que pueden aumentar la velocidad de las reacciones bioquímicas por factores que van de 10^6 a 10^{18}, sino que también son altamente específicas. Una enzima actúa sólo en determinadas moléculas, llamadas *sustratos* (es decir, reactivos) mientras que deja el resto del sistema sin afectar. Se ha calculado que una *célula* viva promedio puede contener alrededor de 3 000 enzimas diferentes, cada una de las cuales cataliza una reacción específica en la que un sustrato se convierte en los productos adecuados. La catálisis enzimática es homogénea porque el sustrato y la enzima están presentes en disolución acuosa.

Una enzima es, básicamente, una molécula grande de una proteína que contiene uno o más *sitios activos*, donde se llevan a cabo las interacciones con los sustratos. Estos sitios, estructuralmente, son complementarios de las moléculas de un sustrato específico, de la misma forma que una llave embona en una cerradura en particular. De hecho, la idea de una estructura rígida de una enzima, que se une sólo con moléculas cuya forma embona exactamente en el sitio activo, es la base de una de las primeras teorías sobre la catálisis enzimática, conocida como teoría de la "cerradura y la llave", desarrollada en 1894 por el químico alemán Emil Fischer[3] (figura 13.25). La hipótesis de Fischer explica la especificidad de las enzimas, pero está en contradicción con la evidencia experimental de que una misma enzima se une con sustratos de diferentes tamaños y formas. Actualmente, los químicos saben que la molécula de una enzima (o por lo menos su sitio activo) tiene un alto grado de flexibilidad estructural, lo que le permite modificar su forma para acomodar más de un tipo de sustrato. En la figura 13.26 se muestra un modelo molecular de una enzima en acción.

El tratamiento matemático de la cinética enzimática es muy complejo, incluso si se conocen los pasos básicos involucrados en la reacción. A través de los siguientes pasos elementales se muestra un esquema simplificado:



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

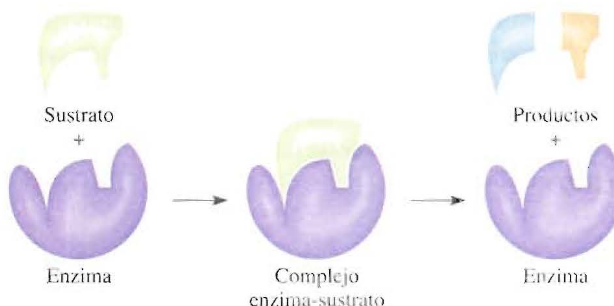


FIGURA 13.25 *El modelo de la cerradura y la llave para la especificidad de una enzima por las moléculas de sustrato.*

[3] Emil Fischer (1852-1919). Químico alemán. Reconocido por muchos como el mayor químico del siglo XIX, Fischer contribuyó de manera muy importante en la síntesis de azúcares y de otras moléculas importantes. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1902.

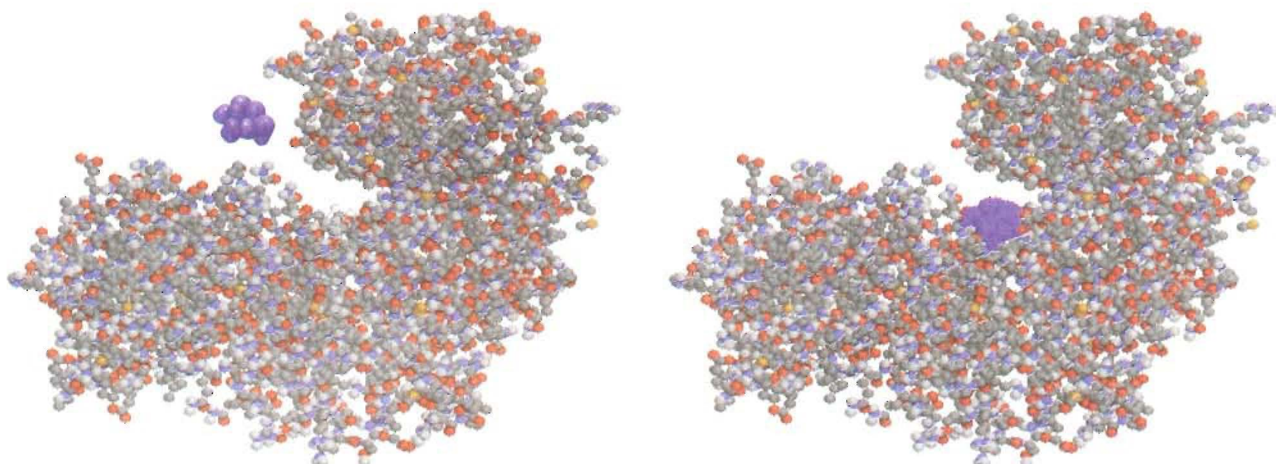


FIGURA 13.26 *Enlace del sustrato con una enzima. A la izquierda: acercamiento del sustrato, una molécula de glucosa, a la enzima hexoquinasa. A la derecha: la molécula de glucosa está unida al sitio activo, antes de la formación de los productos.*

donde E, S y P representan la enzima, el sustrato y el producto, y ES es el intermediario enzima-sustrato. Con cierta frecuencia se supone que la formación de ES y su descomposición en las moléculas de enzima y sustrato es un proceso rápido, y que el paso determinante de la velocidad es la formación del producto. En la figura 13.27 se muestra el perfil de la energía potencial de la reacción.

En general, la velocidad para dichas reacciones está dada por la ecuación

$$\begin{aligned}\text{velocidad} &= \frac{\Delta[\mathrm{P}]}{\Delta t}\\ &= k[\mathrm{ES}]\end{aligned}$$

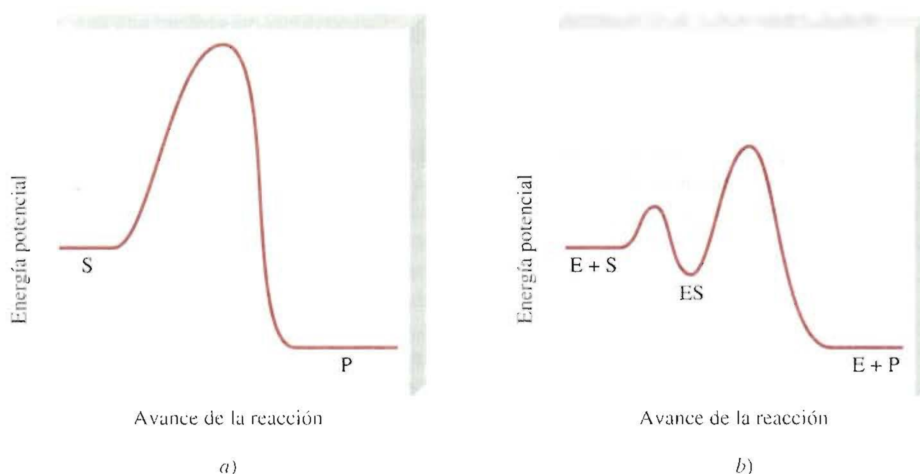


FIGURA 13.27 *Comparación entre a) una reacción sin catalizador y b) la misma reacción catalizada por una enzima. El gráfico en b) supone que la reacción catalizada tiene un mecanismo de dos pasos, de los cuales el segundo (ES → E + P) es el determinante de la velocidad.*

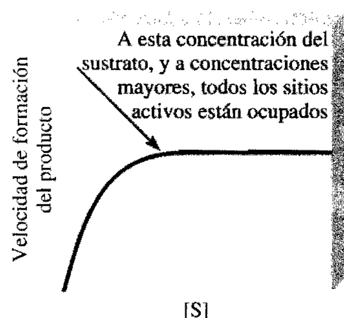


FIGURA 13.28 *Gráfico de la velocidad de formación de un producto contra la concentración del sustrato, en una reacción catalizada por una enzima.*

La concentración del intermediario ES es proporcional a la cantidad presente del sustrato y un gráfico de la velocidad contra la concentración del sustrato suele formar una curva como la que se observa en la figura 13.28. Al inicio, la velocidad aumenta rápidamente al incrementarse la concentración del sustrato. Sin embargo, sobre ciertos niveles de concentración, todos los sitios activos están ocupados y la reacción se vuelve de orden cero respecto del sustrato. En otras palabras, la velocidad permanece constante, aun cuando se aumente la concentración del sustrato. Por todo esto, la velocidad de formación del producto depende sólo de qué tan rápido se rompe el intermediario ES y no del número de moléculas de sustrato presentes.

Ecuaciones clave

- $\text{velocidad} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$ (13.1) Expresión de la ley de velocidad. La suma $(x + y)$ da el orden global de la reacción.
- $\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -kt$ (13.3) Relación entre la concentración y el tiempo, para una reacción de primer orden.
- $\ln [\text{A}] = -kt + \ln [\text{A}]_0$ (13.4) Ecuación para la determinación gráfica de k, para una reacción de primer orden.
- $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$ (13.5) Vida media para una reacción de primer orden.
- $\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$ (13.6) Relación entre la concentración y el tiempo para una reacción de segundo orden.
- $k = Ae^{-E_a/RT}$ (13.8) Ecuación de Arrhenius que indica la dependencia de la constante de velocidad respecto de la energía de activación y la temperatura.
- $\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$ (13.10) Ecuación para la determinación gráfica de la energía de activación.
- $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$ (13.11) Relación de las constantes de velocidad a dos temperaturas diferentes.

Resumen de hechos y conceptos

1. La velocidad de una reacción química se manifiesta en el cambio de la concentración de los reactivos o productos con relación al tiempo. La velocidad no es constante, sino que varía continuamente a medida que cambia la concentración.
2. La ley de velocidad es una expresión que relaciona la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y las concentraciones de los reactivos, elevadas a las potencias apropiadas. La constante de velocidad k para una determinada reacción cambia sólo con la temperatura.
3. El orden de una reacción respecto de un determinado reactivo es la potencia a la cual está elevada la concentración de dicho reactivo en la ley de velocidad. El orden global de una reacción es la suma de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ley de velocidad. La ley de velocidad y el orden de reacción no se pueden determinar a partir de la estequiometría de la ecuación global de la reacción; deben determinarse experimentalmente. Para una reacción de orden cero, la velocidad de reacción es igual a la constante de velocidad.
4. La vida media de una reacción (el tiempo que tarda para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad) puede utilizarse para determinar la constante de velocidad de una reacción de primer orden.

5. De acuerdo con la teoría de las colisiones, una reacción se lleva a cabo cuando las moléculas chocan con la energía suficiente, denominada energía de activación, como para romper los enlaces e iniciar la reacción. La constante de velocidad y la energía de activación se relacionan mediante la ecuación de Arrhenius.
6. La ecuación global balanceada para una reacción debe ser la suma de una serie de reacciones simples, llamadas pasos elementales. La serie completa de pasos elementales para una reacción es el mecanismo de reacción.
7. Si un paso de un mecanismo de reacción es mucho más lento que el resto, es el paso determinante de la velocidad.
8. Por lo general, un catalizador acelera una reacción al disminuir el valor de E_a. Un catalizador puede recuperarse sin cambio al final de la reacción.
9. En la catálisis heterogénea, que es de gran importancia industrial, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos están en la misma fase. Las enzimas son los catalizadores en los sistemas vivos.

Palabras clave

Catalizador, p. 541
Cinética química, p. 510
Complejo activado, p. 530
Constante de velocidad (k), p. 513
Energía de activación (E_a), p. 530
Enzima, p. 548
Estado de transición, p. 530
Intermediario, p. 536
Ley de velocidad, p. 516
Mecanismo de reacción, p. 536
Molecularidad de una reacción, p. 537
Orden de reacción, p. 516
Paso determinante de la velocidad, p. 537
Pasos elementales, p. 536
Reacción bimolecular, p. 537
Reacción de primer orden, p. 520
Reacción de segundo orden, p. 526
Reacción trimolecular, p. 537
Reacción unimolecular, p. 537
Velocidad de reacción, p. 510
Vida media ($t_{\frac{1}{2}}$), p. 524

Preguntas y problemas

La velocidad de una reacción

Preguntas de repaso

13.1 ¿Cuál es el significado de la velocidad de una reacción química? ¿Cuáles son las unidades para la velocidad de una reacción?

13.2 ¿Cuál es la diferencia entre velocidad promedio y velocidad instantánea? ¿Cuál de las dos velocidades proporciona una medida sin ambigüedades de la velocidad de reacción? ¿Por qué?

13.3 ¿Cuáles son las ventajas de medir la velocidad inicial de una reacción?

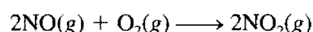
13.4 Proponga dos reacciones que sean muy lentas (que tarden varios días o más en completarse) y dos reacciones que sean muy rápidas (reacciones que se completen en unos cuantos minutos o segundos).

Problemas

13.5 Escriba las expresiones de velocidad para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:
a) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$
b) $5Br^-(ac) + BrO_3^-(ac) + 6H^+(ac) \longrightarrow 3Br_2(ac) + 3H_2O(l)$

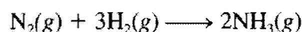
13.6 Escriba las expresiones de velocidad para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:
a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$
b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

13.7 Considere la reacción


$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Suponga que, en un momento en particular durante la reacción, el óxido nítrico (NO) reacciona a una velocidad de 0.066 M/s. *a)* ¿Cuál es la velocidad de formación del NO_2? *b)* ¿Cuál es la velocidad a la que reacciona el oxígeno molecular?

13.8 Considere la reacción


$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Suponga que, en un momento en particular durante la reacción, el hidrógeno molecular reacciona a una velocidad de 0.074 M/s. *a)* ¿Cuál es la velocidad de formación del amoniaco? *b)* ¿Cuál es la velocidad a la que reacciona el nitrógeno molecular?

Ley de velocidad

Preguntas de repaso

13.9 Explique el significado que tiene la ley de velocidad de una reacción.

13.10 ¿Cuál es el significado del orden de una reacción?

13.11 ¿Cuáles son las unidades de las constantes de velocidad para reacciones de primero y de segundo orden?

13.12 Considere la reacción de orden cero: A $\longrightarrow$ producto. *a)* Escriba la ley de velocidad para la reacción. *b)* ¿Cuáles

son las unidades de la constante de velocidad? *c*) Dibuje un gráfico de la velocidad de la reacción contra [A].

13.13 La constante de velocidad de una reacción de primer orden es 66 s^{-1}. ¿Cuál es la constante de velocidad en minutos?

13.14 ¿De cuál de las siguientes propiedades depende la constante de velocidad de una reacción? *a*) concentración de los reactivos, *b*) naturaleza de los reactivos, *c*) temperatura.

Problemas

13.15 La ley de velocidad para la reacción



$$NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

está dada por: velocidad = $k[NH_4^+][NO_2^-]$. A 25°C la constante de velocidad es $3.0 \times 10^{-4}/M \cdot s$. Calcule la velocidad de la reacción a esa temperatura si $[NH_4^+] = 0.26\ M$ y $[NO_2^-]$ 5 0.080 *M*.

13.16 Con los datos de la tabla 13.2 calcule la velocidad de la reacción en el momento en que $[F_2] = 0.010\ M$ y $[ClO_2] = 0.020\ M$.

13.17 Considere la reacción



$$A + B \longrightarrow \text{productos}$$

A partir de los siguientes datos, obtenidos a cierta temperatura, determine el orden de la reacción y calcule la constante de velocidad:

[A]	[B]	Velocidad (*M*/s)
1.50	1.50	3.20×10^{-1}
1.50	2.50	3.20×10^{-1}
3.00	1.50	6.40×10^{-1}

13.18 Considere la siguiente reacción



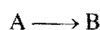
$$X + Y \longrightarrow Z$$

A partir de los siguientes datos, obtenidos a 360 K, *a*) determine el orden de la reacción y *b*) determine la velocidad inicial de desaparición de X cuando su concentración es 0.30 *M* y la de Y es 0.40 *M*.

Velocidad inicial de desaparición de X (*M*/s)	[X]	[Y]
0.053	0.10	0.50
0.127	0.20	0.30
1.02	0.40	0.60
0.254	0.20	0.60
0.509	0.40	0.30

13.19 Determine el orden global de las reacciones a las que se aplican las siguientes leyes de velocidad: *a*) velocidad $= k[NO_2]^2$, *b*) velocidad $= k$, *c*) velocidad $= k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$, *d*) velocidad $= k[NO]^2[O_2]$.

13.20 Considere la reacción



$$A \longrightarrow B$$

La velocidad de la reacción es $1.6 \times 10^{-2}\ M/s$ cuando la concentración de A es 0.35 *M*. Calcule la constante de velocidad si la reacción es *a*) de primer orden respecto de A y *b*) de segundo orden respecto de A.

13.21 El ciclobutano se descompone en etileno, de acuerdo con la ecuación

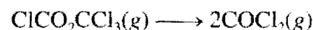


$$C_4H_8(g) \longrightarrow 2C_2H_4(g)$$

Determine el orden de reacción y la constante de velocidad, con base en las siguientes presiones, que se midieron cuando la reacción se llevó a cabo a 430°C, en un recipiente de volumen constante.

Tiempo (s)	$P_{C_4H_8}$ (mmHg)
0	400
2 000	316
4 000	248
6 000	196
8 000	155
10 000	122

13.22 Se estudió la siguiente reacción en fase gaseosa a 290°C, al observar el cambio de la presión en función del tiempo, en un recipiente de volumen constante:



$$ClCO_2CCl_3(g) \longrightarrow 2COCl_2(g)$$

Determine el orden de la reacción y la constante de velocidad, con base en los siguientes datos:

Tiempo (s)	$P_{ClCO_2CCl_3}$ (mmHg)
0	15.76
181	12.64
513	8.73
1 164	4.44

La relación entre la concentración de los reactivos y el tiempo

Preguntas de repaso

13.23 Escriba una ecuación que relacione la concentración de un reactivo A a $t = 0$ con la concentración a $t = t$, para una reacción de primer orden. Defina todos los términos y proponga sus unidades. Haga lo mismo para una reacción de segundo orden.

13.24 Defina vida media. Escriba la ecuación que relaciona la vida media de una reacción de primer orden con la constante de velocidad.

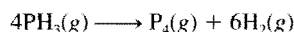
13.25 Escriba las ecuaciones que relacionan la vida media de una reacción de segundo orden con la constante de velocidad. ¿Cómo se distingue de la ecuación para una reacción de primer orden?

13.26 En el caso de una reacción de primer orden, ¿cuánto tiempo tomará para que la concentración del reactivo disminuya hasta una octava parte de su valor original? Exprese la respuesta en términos de vida media ($t_{\frac{1}{2}}$) y en términos de la constante de velocidad *k*.

Problemas

13.27 ¿Cuál es la vida media de un compuesto si el 75% de una muestra de este compuesto se descompone en 60 min? Suponga una cinética de primer orden.

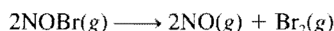
13.28 La descomposición térmica de la fosfina (PH_3) en fósforo e hidrógeno molecular es una reacción de primer orden:



$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

La vida media de la reacción es 35.0 s a 680°C. Calcule *a*) la constante de velocidad de primer orden para la reacción y *b*) el tiempo requerido para que se descomponga el 95% de la fosfina.

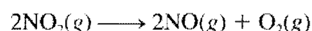
13.29 La constante de velocidad para la reacción de segundo orden



$$2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

es $0.80/M \cdot s$ a 10°C. *a*) Empezando con una concentración de 0.086 *M*, calcule la concentración de NOBr después de 22 s. *b*) Calcule la vida media cuando $[NOBr]_0 = 0.072\ M$ y cuando $[NOBr]_0 = 0.054\ M$.

13.30 La constante de velocidad para la reacción de segundo orden



$$2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$$

es $0.54/M \cdot s$ a 300°C. ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que la concentración de NO_2 disminuya desde 0.62 *M* hasta 0.28 *M*?

Energía de activación

Preguntas de repaso

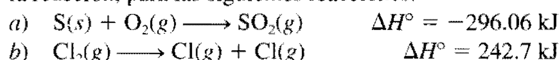
13.31 Defina la energía de activación. ¿Cuál es el papel de la energía de activación en la cinética química?

13.32 Escriba la ecuación de Arrhenius y defina todos sus términos.

13.33 Utilice la ecuación de Arrhenius para mostrar por qué la constante de velocidad de una reacción *a*) disminuye cuando aumenta la energía de activación y *b*) aumenta cuando disminuye la temperatura.

13.34 La combustión de metano con oxígeno es una reacción altamente exotérmica. Sin embargo, se puede almacenar indefinidamente una mezcla de metano y oxígeno sin que ocurra ningún cambio. Explique por qué.

13.35 Elabore un gráfico de energía potencial contra avance de la reacción, para las siguientes reacciones:

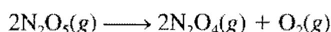


a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$ $\Delta H° = -296.06$ kJ
b) $Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g)$ $\Delta H° = 242.7$ kJ

13.36 Durante muchos años se ha estudiado la reacción $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$. Elabore un diagrama de energía potencial contra avance de la reacción para esta reacción.

Problemas

13.37 La variación de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de primer orden

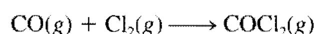


$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

está dada en la siguiente tabla. Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

T (K)	k (s^{-1})
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

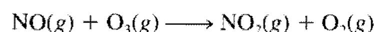
13.38 Dadas las mismas concentraciones de los reactivos, la reacción



$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$$

a 250°C es 1.50×10^3 veces más rápida que la misma reacción a 150°C. Calcule la energía de activación para esta reacción. Suponga que el factor de frecuencia permanece constante.

13.39 Para la reacción



$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

el factor de frecuencia *A* es $8.7 \times 10^{12}\ s^{-1}$ y la energía de activación es 63 kJ/mol. ¿Cuál es la constante de velocidad para la reacción a 75°C?

13.40 La constante de velocidad para una reacción de primer orden es $4.60 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 350°C. Si la energía de activación es 104 kJ/mol, calcule la temperatura a la cual la constante de velocidad será $8.80 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

13.41 Las constantes de velocidad de algunas reacciones se duplican cada vez que la temperatura se aumenta 10 grados. Suponga que una reacción se lleva a cabo a 295 K y a 305 K. ¿Cuál debe ser la energía de activación para que la constante de velocidad se duplique como se ha descrito?

13.42 La velocidad a la que cantan los grillos de árbol es de 2.0×10^2 veces por minuto a 27°C, pero es sólo de 39.6 veces por minuto a 5°C. A partir de estos datos, calcule la "energía de activación" para el proceso del canto. (*Sugerencia*: la relación entre las velocidades es igual a la relación entre las constantes de velocidad.)

Mecanismos de reacción

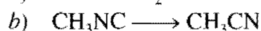
Preguntas de repaso

13.43 ¿Cuál es el significado de mecanismo de reacción?

13.44 ¿Qué es un paso elemental? ¿Qué es la molecularidad de una reacción? Clasifique las siguientes reacciones elementales como unimolecular, bimolecular y trimolecular.



a) $2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$



b) $CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$



c) $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$

13.45 Las reacciones pueden clasificarse como unimoleculares, bimoleculares, y así sucesivamente. ¿Por qué no hay reacciones ceromoleculares? Explique por qué las reacciones trimoleculares son raras.

13.46 ¿Cuál es el paso determinante de la velocidad? Proponga una analogía cotidiana para explicar el significado de "determinante de la velocidad".

13.47 La ecuación de la combustión del etano (C_2H_6) es



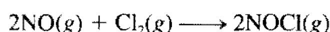
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Explique por qué es poco probable que esta ecuación también represente la etapa elemental de la reacción.

13.48 Identifique cuál de las siguientes especies no puede aislarse en una reacción: complejo activado, producto, intermediario.

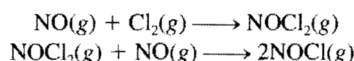
Problemas

13.49 La ley de velocidad para la reacción



$$2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

está dada por velocidad = $k[NO][Cl_2]$. *a)* ¿Cuál es el orden de la reacción? *b)* Se ha propuesto un mecanismo de reacción que consta de los siguientes pasos:



$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

Si este mecanismo es correcto, ¿qué se puede concluir respecto de las velocidades relativas de estos dos pasos?

13.50 Para la reacción $X_2 + Y + Z \longrightarrow XY + XZ$ se encontró que al duplicar la concentración de X_2 se duplica la velocidad de la reacción, al triplicar la concentración de Y se triplica la velocidad y al duplicar la concentración de Z no hay ningún efecto. *a)* ¿Cuál es la ley de velocidad para esta reacción? *b)* ¿Por qué el cambio en la concentración de Z no tiene ningún efecto en la velocidad? *c)* Sugiera un mecanismo para la reacción, que esté de acuerdo con la ley de velocidad.

13.51 La ley de velocidad para la descomposición del ozono en oxígeno molecular

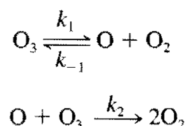


$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

es

$$\text{velocidad} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

El mecanismo propuesto para este proceso es



$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O + O_2$$
$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Derive la ley de velocidad a partir de estos pasos elementales. Explique con claridad las suposiciones utilizadas en su derivación. Explique por qué disminuye la velocidad cuando se aumenta la concentración de O_2.

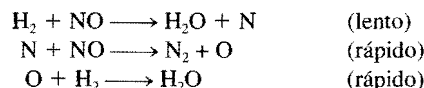
13.52 La ley de velocidad para la reacción



$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

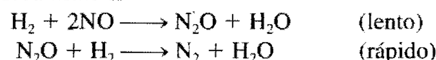
es velocidad = $k[H_2][NO]^2$. ¿Cuál de los siguientes mecanismos es el más apropiado, con base en la expresión de velocidad observada?

Mecanismo I



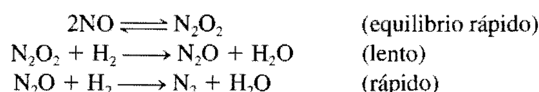
$$H_2 + NO \longrightarrow H_2O + N \quad \text{(lento)}$$
$$N + NO \longrightarrow N_2 + O \quad \text{(rápido)}$$
$$O + H_2 \longrightarrow H_2O \quad \text{(rápido)}$$

Mecanismo II



$$H_2 + 2NO \longrightarrow N_2O + H_2O \quad \text{(lento)}$$
$$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O \quad \text{(rápido)}$$

Mecanismo III



$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2 \quad \text{(equilibrio rápido)}$$
$$N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O \quad \text{(lento)}$$
$$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O \quad \text{(rápido)}$$

Catálisis

Preguntas de repaso

13.53 ¿Cómo aumenta un catalizador la velocidad de una reacción?

13.54 ¿Cuáles son las características de un catalizador?

13.55 Se sabe que cierta reacción procede lentamente a temperatura ambiente. ¿Es posible hacer que la reacción ocurra con mayor velocidad sin cambiar la temperatura?

13.56 Indique la diferencia entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea. Describa tres procesos industriales importantes que utilicen la catálisis heterogénea.

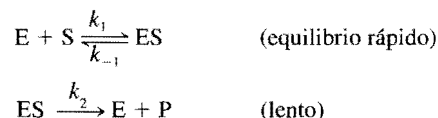
13.57 ¿Las reacciones catalizadas por enzimas son ejemplos de catálisis homogénea o de catálisis heterogénea? Explique.

13.58 La concentración de las enzimas en las células por lo general es muy pequeña. ¿Cuál es la importancia biológica de este hecho?

Problemas

13.59 La mayoría de las reacciones, incluyendo las reacciones catalizadas por enzimas, proceden más rápido a temperaturas mayores. Sin embargo, para una enzima determinada, la velocidad decae bruscamente a cierta temperatura. Explique este comportamiento.

13.60 Considere el siguiente mecanismo para la reacción catalizada por enzimas:



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \quad \text{(equilibrio rápido)}$$
$$ES \xrightarrow{k_2} E + P \quad \text{(lento)}$$

Derive una expresión para la ley de velocidad de la reacción, en función de las concentraciones de E y de S. (*Sugerencia*: para resolver [ES] tome en cuenta el hecho de que, en el equilibrio, la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.)

Problemas adicionales

13.61 Sugiera medios experimentales con los que puedan estudiarse las velocidades de las siguientes reacciones:

a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

b) $Cl_2(g) + 2Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(ac) + 2Cl^-(ac)$

c) $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

d) $C_2H_5I(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(ac) + H^+(ac) + I^-(ac)$

13.62 Mencione cuatro factores que influyan en la velocidad de una reacción.

13.63 "La constante de velocidad para la reacción



$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

es $1.64 \times 10^{-6}/M \cdot s$." ¿Por qué está incompleta esta afirmación?

13.64 En cierto proceso industrial que utiliza catálisis heterogénea, el volumen del catalizador (en forma de esfera) es 10.0 cm^3. Calcule el área superficial del catalizador. Si la esfera se rompe en ocho esferas, cada una de las cuales tiene un volumen de 1.25 cm^3, ¿cuál es el área superficial total de las esferas? ¿Cuál de las dos configuraciones geométricas del catalizador es más eficiente? (El área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, donde r es el radio de la esfera.) Con base en este análisis, explique por qué algunas veces es peligroso trabajar en un silo de granos con elevador.

13.65 Con los datos del ejemplo 13.4 determine gráficamente la vida media de la reacción.

13.66 Se tienen los siguientes datos para la reacción entre hidrógeno y óxido nítrico a 700°C:



$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

Experimento	$[H_2]$	[NO]	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.010	0.025	2.4×10^{-6}
2	0.0050	0.025	1.2×10^{-6}
3	0.010	0.0125	0.60×10^{-6}

a) Determine el orden de la reacción. *b*) Calcule la constante de velocidad. *c*) Sugiera un mecanismo posible que esté de acuerdo con la ley de velocidad. (*Sugerencia*: suponga que el átomo de oxígeno es el intermediario.)

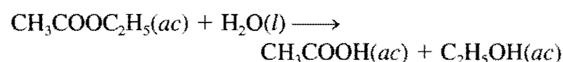
13.67 Cuando se calienta el fosfato de metilo en disolución ácida, reacciona con el agua:



$$CH_3OPO_3H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3PO_4$$

Cuando la reacción se lleva a cabo en agua enriquecida con ^{18}O, se encuentra el isótopo oxígeno-18 en el ácido fosfórico, pero no en el metanol. ¿Qué es lo que esto indica con respecto del mecanismo de la reacción?

13.68 La velocidad de la reacción



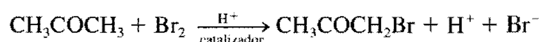
$$CH_3COOC_2H_5(ac) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + C_2H_5OH(ac)$$

muestra características de primer orden, es decir, velocidad = $k[CH_3COOC_2H_5]$, a pesar de que se trata de una reacción de segundo orden (de primer orden respecto de $CH_3COOC_2H_5$ y de primer orden respecto de H_2O). Explique.

13.69 Explique por qué la mayoría de los metales que se utilizan en catálisis son metales de transición.

13.70 La reacción $2A + 3B \longrightarrow C$ es de primer orden respecto de A y de B. Cuando las concentraciones iniciales son $[A] = 1.6 \times 10^{-2}\,M$ y $[B] = 2.4 \times 10^{-3}\,M$, la velocidad es $4.1 \times 10^{-4}\,M/s$. Calcule la constante de velocidad para la reacción.

13.71 La bromación de la acetona es catalizada en medio ácido:

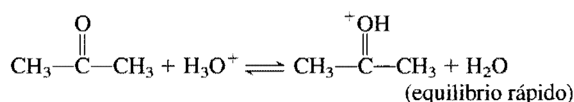


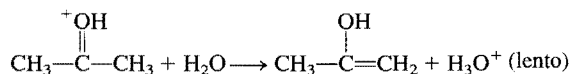
$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{catalizador}]{H^+} CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

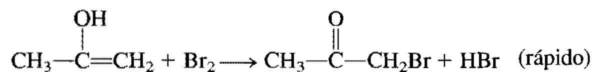
Se midió la velocidad de desaparición del bromo para diferentes concentraciones de acetona, bromo e iones H^+, a cierta temperatura:

	$[CH_3COCH_3]$	$[Br_2]$	$[H^+]$	Velocidad de desaparición Br_2 (*M*/s)
(1)	0.30	0.050	0.050	5.7×10^{-5}
(2)	0.30	0.10	0.050	5.7×10^{-5}
(3)	0.30	0.050	0.10	1.2×10^{-4}
(4)	0.40	0.050	0.20	3.1×10^{-4}
(5)	0.40	0.050	0.050	7.6×10^{-5}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción? *b*) Determine la constante de velocidad. *c*) Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción:







Demuestre que la ley de la velocidad que se deduce a partir del mecanismo está de acuerdo con la propuesta en *a*).

13.72 La descomposición del N_2O en N_2 y O_2 es una reacción de primer orden. A 730°C, la vida media de la reacción es 3.58×10^3 min. Si la presión inicial de N_2O es 2.10 atm a 730°C, calcule la presión total del gas después de una vida media. Suponga que el volumen permanece constante.

13.73 La reacción $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ procede lentamente en disolución acuosa, pero puede ser catalizada con el ion Fe^{3+}. Puesto que el Fe^{3+} oxida al I^- y el Fe^{2+} reduce el $S_2O_8^{2-}$, escriba un posible mecanismo de dos pasos para

esta reacción. Explique por qué la reacción sin catálisis es tan lenta.

13.74 ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad para una reacción de tercer orden?

13.75 La ley de velocidad integral para una reacción de orden cero $A \longrightarrow B$ es $[A] = [A]_0 - kt$. *a*) Trace los siguientes gráficos: i) velocidad contra [A] y ii) [A] contra *t*. *b*) Derive una expresión para la vida media de la reacción. *c*) Calcule el tiempo expresado en vidas medias cuando la ley de velocidad integral ya no es válida, es decir, cuando $[A] = 0$.

13.76 Un matraz contiene una mezcla de los compuestos A y B. Ambos compuestos se descomponen siguiendo una cinética de primer orden. La vida media es 50.0 min para A y 18.0 min para B. Si las concentraciones de A y B son iguales al inicio, ¿cuánto tiempo transcurrirá para que la concentración de A sea cuatro veces la de B?

13.77 Con referencia al ejemplo 13.4, explique cómo se mediría experimentalmente la presión parcial del azometano en función del tiempo.

13.78 La ley de velocidad para la reacción $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ es velocidad $= k[NO_2]^2$. ¿Cuál de los siguientes cambios provocará un cambio en el valor de *k*? *a*) La presión de NO_2 se duplica. *b*) La reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico. *c*) El volumen del recipiente se duplica. *d*) Se disminuye la temperatura. *e*) Se añade un catalizador al recipiente.

13.79 La reacción de G_2 con E_2 para formar 2EG es exotérmica, y la reacción de G_2 con X_2 para formar 2XG es endotérmica. La energía de activación de la reacción exotérmica es mayor que la de la reacción endotérmica. Trace un diagrama del perfil de la energía potencial para estas dos reacciones, en el mismo gráfico.

13.80 En la industria nuclear, los trabajadores utilizan como regla de oro que la radiactividad de cualquier muestra es inofensiva después de diez vidas medias. Calcule la fracción de una muestra radiactiva que permanece después de este periodo. (*Sugerencia*: la desintegración radiactiva sigue una cinética de primer orden.)

13.81 Haga un comentario breve sobre el efecto de un catalizador en cada uno de los siguientes aspectos: *a*) energía de activación, *b*) mecanismo de reacción, *c*) entalpía de la reacción, *d*) velocidad de paso directo, *e*) velocidad de un paso inverso.

13.82 Cuando se agregan 6 g de granalla de Zn a un recipiente con una disolución de HCl 2 *M* a temperatura ambiente, se genera hidrógeno gaseoso. Para cada uno de los siguientes cambios (a volumen de ácido constante) establezca si la velocidad de liberación de hidrógeno gaseoso aumentará, disminuirá o no cambiará: *a*) se utilizan 6 g de Zn en polvo; *b*) se utilizan 4 g de granalla de Zn; *c*) se utiliza ácido acético 2 *M* en lugar de HCl 2 *M*; *d*) se eleva la temperatura a 40°C.

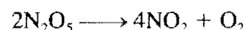
13.83 En sentido estricto, la ley de velocidad que se deriva de la reacción del problema 13.66 se aplica sólo a ciertas concentraciones de H_2. La ley de velocidad general para dicha reacción tiene la forma

$$\text{velocidad} = \frac{k_1[NO]^2[H_2]}{1 + k_2[H_2]}$$

donde k_1 y k_2 son constantes. Derive las expresiones de la ley de velocidad en condiciones de concentraciones de hidrógeno muy altas y muy bajas. ¿El resultado del problema 13.66 está de acuerdo con estas expresiones de la velocidad?

13.84 El 35.5% de cierta reacción de primer orden se lleva a cabo en 4.90 min a 25°C. ¿Cuál es la constante de velocidad?

13.85 Se ha estudiado, a cierta temperatura, la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl_4):



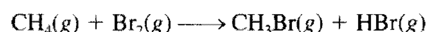
$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

$[N_2O_5]$	Velocidad inicial (*M*/s)
0.92	0.95×10^{-5}
1.23	1.20×10^{-5}
1.79	1.93×10^{-5}
2.00	2.10×10^{-5}
2.21	2.26×10^{-5}

Determine gráficamente la ley de la velocidad para la reacción y calcule la constante de velocidad.

13.86 La descomposición térmica del N_2O_5 sigue una cinética de primer orden. A 45°C, un gráfico de ln $[N_2O_5]$ contra *t* tiene una pendiente de -6.18×10^{-4} min^{-1}. ¿Cuál es la vida media de la reacción?

13.87 Cuando se expone a la luz una mezcla de metano y bromo, ocurre lentamente la siguiente reacción:



$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

Sugiera un mecanismo razonable para esta reacción. (*Sugerencia*: los vapores del bromo son de color rojo oscuro, el metano es incoloro.)

13.88 La velocidad de la reacción entre H_2 y I_2 para formar HI (estudiada en la página 539) aumenta con la intensidad de la luz visible. *a*) Explique por qué este hecho apoya los dos mecanismos presentados. (En la página 452 se muestra el color de los vapores del I_2.) *b*) Explique por qué la luz visible no tiene ningún efecto sobre la formación de átomos de H.

13.89 La velocidad del decaimiento del carbono-14 en una muestra obtenida de un árbol joven es de 0.260 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. Otra muestra de madera, obtenida de un objeto recuperado en una excavación arqueológica, tiene una velocidad de desintegración de 0.186 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. ¿Cuál es la edad del objeto? (*Sugerencia*: véase la sección "La química en acción" de la página 530.)

13.90 Considere el siguiente paso elemental:



$$X + 2Y \longrightarrow XY_2$$

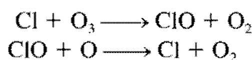
a) Escriba una ley de velocidad para esta reacción. *b*) Si la velocidad inicial de formación de XY_2 es 3.8×10^{-3} *M*/s y las concentraciones iniciales de X y Y son 0.26 *M* y 0.88 *M*, ¿cuál es la constante de velocidad de la reacción?

13.91 Durante los últimos años, el ozono de la estratosfera disminuye a una velocidad alarmante como consecuencia de los clorofluorocarbonos (CFC). Una molécula de CFC, como es el $CFCl_3$, primero se descompone por la radiación UV:



$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

Después, el radical cloro reacciona con el ozono como sigue:



$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

a) Escriba la reacción global para los dos últimos pasos. *b*) ¿Cuál es el papel de Cl y del ClO? *c*) ¿Por qué el radical flúor no es importante en este mecanismo? *d*) Una forma que se sugiere para reducir la concentración de radicales cloro es agregar hidrocarburos, como etano (C_2H_6) a la estratosfera. ¿Cómo actúa esto? *e*) Dibuje diagramas de energía potencial contra avance de la reacción para la destrucción del ozono catalizada (con Cl) y no catalizada: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$. Con los datos termodinámicos del apéndice 3 determine si la reacción es exotérmica o endotérmica.

13.92 El óxido de cloro (ClO), que tiene un efecto importante en la disminución de la capa de ozono (véase el problema 13.91), se descompone rápidamente a temperatura ambiente, de acuerdo con la ecuación



$$2ClO(g) \longrightarrow Cl_2(g) + O_2(g)$$

A partir de los siguientes datos, determine el orden de reacción y calcule la constante de velocidad para la reacción

Tiempo (s)	[ClO]
0.12×10^{-3}	8.49×10^{-6}
0.96×10^{-3}	7.10×10^{-6}
2.24×10^{-3}	5.79×10^{-6}
3.20×10^{-3}	5.20×10^{-6}
4.00×10^{-3}	4.77×10^{-6}

13.93 Un compuesto X experimenta dos reacciones *simultáneas* de primer orden, como sigue: $X \longrightarrow Y$, cuya constante de velocidad es k_1 y $X \longrightarrow Z$, cuya constante de velocidad es k_2. La relación k_1/k_2 a 40°C es 8.0. ¿Cuál será la relación a 300°C? Suponga que el factor de frecuencia de las dos reacciones es igual.

13.94 Considere un automóvil equipado con un convertidor catalítico. Los primeros cinco minutos o un poco más, después de empezar a funcionar, son los de mayor contaminación. ¿Por qué?

13.95 El siguiente esquema, en el cual A se convierte en B que, a su vez, se convierte en C, se conoce como una reacción consecutiva.



$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Suponiendo que ambos pasos son de primer orden, trace en el mismo gráfico las variaciones de [A], [B] y [C] con el tiempo.

13.96 *a*) ¿Qué se puede deducir respecto de la energía de activación de una reacción si su constante de velocidad cambia bastante con un pequeño cambio en la temperatura? *b*) Si una reacción bimolecular ocurre cada vez que chocan una molécula de A y una de B, ¿qué se puede decir acerca del factor de orientación y de la energía de activación de la reacción?

13.97 La ley de la velocidad para la siguiente reacción

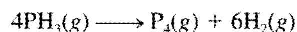


$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

es, velocidad $= k[NO_2]^2$. Sugiera un mecanismo posible para la reacción, en el que la especie inestable NO_3 sea un intermediario.

13.98 El plutonio-239, radiactivo ($t_{\frac{1}{2}} = 2.44 \times 10^5$ años), se utiliza en reactores nucleares y en bombas atómicas. Si hay 5.0×10^2 g del isótopo en una pequeña bomba atómica, ¿cuánto tiempo tardará en desintegrarse la sustancia hasta 1.0×10^2 g, que es una cantidad demasiado pequeña para una bomba eficaz?

13.99 Muchas reacciones que implican catálisis heterogénea son de orden cero; es decir, velocidad $= k$. Un ejemplo es la descomposición de la fosfina (PH_3) en presencia de tungsteno (W):



$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

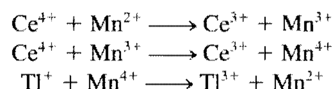
Se encontró que la reacción es independiente de $[PH_3]$ cuando la presión de la fosfina es suficientemente alta (≥ 1 atm). Explique.

13.100 El cerio(IV) oxida al talio(I) como sigue:



$$Tl^+ + 2Ce^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

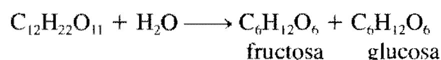
Los pasos elementales, en presencia de Mn(II), son como sigue:



$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$$
$$Ce^{4+} + Mn^{3+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$$
$$Tl^+ + Mn^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + Mn^{2+}$$

a) Identifique el catalizador, los intermediarios y el paso determinante de la velocidad si la ley de la velocidad es velocidad $= k[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$. *b*) Explique por qué la reacción es muy lenta sin el catalizador. *c*) Clasifique el tipo de catálisis (homogénea o heterogénea).

13.101 La sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), conocida como azúcar, se hidroliza (reacciona con el agua) para formar fructosa ($C_6H_{12}O_6$) y glucosa ($C_6H_{12}O_6$):



$$\underset{}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{fructosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

Esta reacción es de gran importancia en la industria del caramelo. Primero, la fructosa es más dulce que la sacarosa. Segundo, una mezcla de fructosa y glucosa, denominada *azúcar invertido*, no se cristaliza, por lo que los caramelos que contienen este azúcar son blandos y no quebradizos como los caramelos que contienen cristales de sacarosa. *a*) A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción. *b*) ¿Cuánto tiempo tomará para que se hidrolice el 95% de la sacarosa? *c*) Explique por

qué la ley de la velocidad no incluye $[H_2O]$ a pesar de que el agua es un reactivo.

Tiempo (min)	$[C_{12}H_{22}O_{11}]$
0	0.500
60.0	0.400
96.4	0.350
157.5	0.280

13.102 La constante de velocidad de primer orden para la descomposición del éter dimetílico



$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

es $3.2 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 450°C. La reacción se lleva a cabo en un matraz, a volumen constante. Al inicio, sólo está presente el éter dimetílico y la presión es 0.350 atm. ¿Cuál es la presión del sistema después de 8.0 min? Suponga un comportamiento ideal.

13.103 El polietileno se utiliza en muchos artículos, incluyendo tanques para agua, botellas, aislantes eléctricos, juguetes y sobres para correspondencia. Es un *polímero*, una molécula que tiene una masa molar muy alta, formada por la unión de muchas moléculas de etileno. (El etileno es la unidad fundamental, o el monómero del polietileno.) El paso iniciador es



$$R_2 \xrightarrow{k_i} 2R\cdot \qquad \text{iniciación}$$

La especie R· (denominada radical) reacciona con una molécula de etileno (M), para generar otro radical



$$R\cdot + M \longrightarrow M_1\cdot$$

La reacción de $M_1\cdot$ con otro monómero conduce al crecimiento o propagación de la cadena del polímero:



$$M_1\cdot + M \xrightarrow{k_p} M_2\cdot \qquad \text{propagación}$$

Este paso puede repetirse con cientos de unidades del monómero. La propagación termina cuando se combinan dos radicales



$$M'\cdot + M''\cdot \xrightarrow{k_t} M' - M'' \qquad \text{terminación}$$

a) Con frecuencia, el iniciador que se utiliza en la polimerización del etileno es el peróxido de benzoílo $[(C_6H_5COO)_2]$:



$$[(C_6H_5COO)_2] \longrightarrow 2C_6H_5COO\cdot$$

Ésta es una reacción de primer orden. La vida media del peróxido de benzoílo a 100°C es 19.8 min. *a*) Calcule la constante de velocidad (en min^{-1}) de la reacción. *b*) Si la vida media del peróxido de benzoílo es 7.30 h, o 438 min, a 70°C, ¿cuál es la energía de activación (en kJ/mol) para la descomposición del peróxido de benzoílo? *c*) Escriba las leyes de la velocidad para los pasos elementales en el proceso de polimerización anterior e identifique el reactivo, el producto y los intermediarios. *d*) ¿Cuál es la condición que favorece el crecimiento del polietileno de cadena larga y alta masa molar?

13.104 Considere los siguientes pasos elementales para una reacción consecutiva:



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

a) Escriba una expresión para la velocidad del cambio de B. *b*) Derive una expresión para la concentración de B, en condiciones constantes; es decir, cuando B se descompone para formar C a la misma velocidad con la que se forma a partir de A.

13.105 El etanol es una sustancia tóxica que, cuando se consume en exceso, puede alterar las funciones respiratoria y cardíaca, por interferencia con los neurotransmisores del sistema nervioso. En el cuerpo humano, la enzima alcohol deshidrogenasa metaboliza el etanol hasta acetaldehído, que es el causante de "la cruda". *a*) Con base en el conocimiento de la cinética enzimática, explique por qué el exceso en la bebida (es decir, consumir demasiado alcohol rápidamente) tiene consecuencias fatales. *b*) El metanol es todavía más tóxico que el etanol. También se metaboliza por la enzima alcohol deshidrogenasa, y el producto, formaldehído, puede causar ceguera e incluso la muerte. Un antídoto para el envenenamiento con metanol es el etanol. Explique cómo funciona este proceso.

13.106 La cinética de una reacción heterogénea entre magnesio metálico y ácido clorhídrico



$$Mg(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$$

puede estudiarse midiendo el aumento de la presión del hidrógeno gaseoso en función del tiempo ($\Delta P/\Delta t$). La ley de la velocidad de la reacción está dada por

$$\text{velocidad} = k[\text{área de superficie de Mg}]^a[H^+]^b$$

Los datos experimentales, a 32°C, se resumen en la siguiente tabla:

Experimento	$[H^+]$ (*M*)	Área de superficie de Mg (mm^2)	$\Delta P/\Delta t$ (torr/s)
1	1.0	70	2.07
2	0.20	70	0.0749
3	0.50	70	0.446
4	1.0	140	3.70
5	1.0	35	0.970

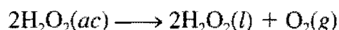
a) Determine la ley de la velocidad de la reacción (es decir, determine los valores de *a* y *b* así como un promedio del valor de *k*). *b*) Durante un experimento, reaccionaron 0.0083 g de Mg con un exceso de HCl. La presión final y el volumen del hidrógeno gaseoso fueron 93.2 torr y 69.5 mL a 32°C. Calcule el porcentaje de error para el hidrógeno gaseoso, a partir de la estequiometría de la reacción. [Los datos se reproducen con la autorización de J. P. Birk y D. L. Walters, *J. Chem. Educ. 70*, 587 (1993).]

13.107 Dibuje un diagrama de energía potencial contra avance de la reacción para una reacción exotérmica de dos pasos, en la cual el primer paso es el determinante de la velocidad.

13.108 La reacción A ⟶ B tiene una entalpía de reacción de −64 kJ/mol, y una energía de activación de 22 kJ/mol. ¿Cuál es la energía de activación para la reacción B ⟶ A?

13.109 Se incendió una industria especializada en el refinamiento de metales de transición como el titanio. Se advirtió a los bomberos no utilizar agua para sofocar el fuego. ¿Por qué?

13.110 La energía de activación para la descomposición del peróxido de hidrógeno

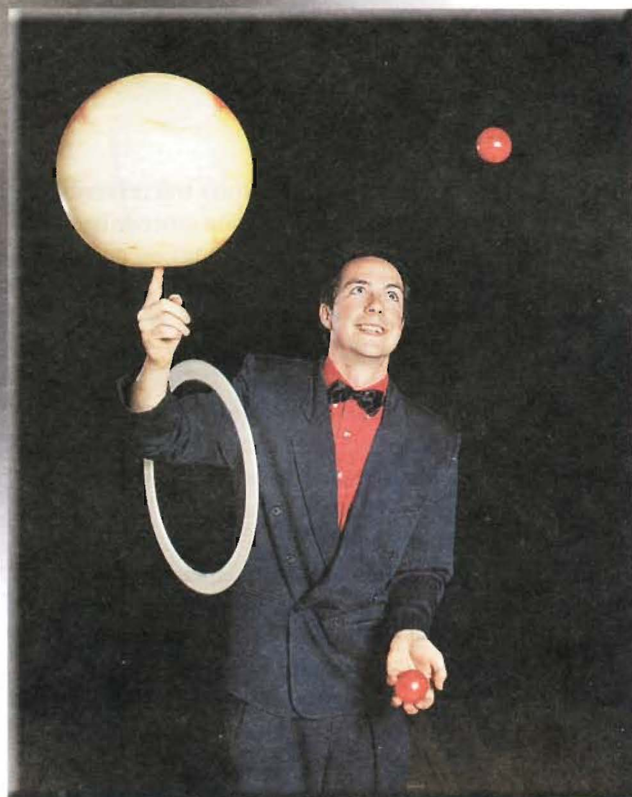


$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O_2(l) + O_2(g)$$

es 42 kJ/mol, mientras que cuando la reacción está catalizada con la enzima catalasa, es de 7.0 kJ/mol. Calcule la temperatura que causaría que la reacción no catalizada con enzimas ocurriera a la misma velocidad que ocurre la reacción catalizada con enzimas a 20°C. Suponga que el factor de frecuencia A es el mismo en ambos casos.

Respuestas a los ejercicios

13.1 velocidad $= -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$. **13.2** velocidad 5 $k[S_2O_8^{22}][I^2]$; k 5 8.1 3 $10^{22}/M \cdot$ s. **13.3** 66 s. **13.4** 2.3 3 10^{24} s. **13.5** 1.2 3 10^3 s. **13.6** *a*) 3.2 min. *b*) 2.1 min. **13.7** 240 kJ/mol. **13.8** 3.13 3 10^{29} s^{21}. **13.9** *a*) NO_2 1 CO 88n NO 1 CO_2. *b*) NO_3. *c*) El primer paso es determinante de la velocidad.



Este malabarista demuestra dos tipos de equilibrio: dinámico y estático. El equilibrio químico es un ejemplo de equilibrio dinámico.

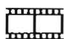
CAPÍTULO 14

Equilibrio químico

Introducción

El equilibrio es un estado en el que no se observan cambios durante el tiempo transcurrido. Cuando una reacción química llega al estado de equilibrio, las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo, sin que se produzcan cambios visibles en el sistema. Sin embargo, a nivel molecular existe una gran actividad debido a que las moléculas de reactivos siguen formando moléculas de productos, y éstas a su vez reaccionan para formar moléculas de reactivos. El objetivo de este capítulo es el estudio de tales procesos dinámicos. Aquí se describen diferentes tipos de reacciones en equilibrio, el significado de la constante de equilibrio y su relación con la constante de velocidad, así como los factores que pueden modificar un sistema en equilibrio.

14.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio



Equilibrio químico

Pocas reacciones químicas proceden en una sola dirección. La mayoría son reversibles, al menos en cierto grado. Al inicio de un proceso reversible, la reacción procede hacia la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y forman moléculas de reactivo. El ***equilibrio químico*** se alcanza cuando *las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes.*



Agua líquida en equilibrio con su vapor a temperatura ambiente.

El equilibrio químico es un proceso dinámico. Se puede comparar al movimiento de los esquiadores en un centro de esquí repleto de personas, donde el número de esquiadores que suben a la montaña por el teleférico es igual al número de esquiadores que bajan deslizándose. Aunque hay un acarreo constante de esquiadores, la cantidad de personas que sube a la cima y la que desciende no cambia.

Cabe señalar que en el equilibrio químico participan distintas sustancias como reactivos y productos. El equilibrio entre dos fases de la misma sustancia se denomina ***equilibrio físico*** porque *los cambios que suceden son procesos físicos.* La evaporación de agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada es un ejemplo de equilibrio físico. En este caso, el número de moléculas de H_2O que dejan la fase líquida y vuelven a ella es el mismo:



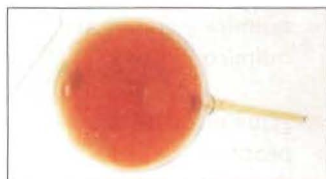
$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

(En el capítulo 4 se mostró que la doble flecha representa una reacción reversible.)

Aunque el estudio del equilibrio físico da información útil, como la presión de vapor de equilibrio (véase la sección 11.8), los químicos tienen un interés especial por los procesos químicos en equilibrio; por ejemplo, la reacción reversible entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) (figura 14.1). El avance de esta reacción



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$



NO_2 y N_2O_4 gaseosos en el equilibrio.

puede seguirse con facilidad ya que el N_2O_4 es un gas incoloro, mientras que el NO_2 tiene un color café oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Suponga que se inyecta N_2O_4 en un matraz al vacío. El color café que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de NO_2. El color se vuelve más intenso a medida que se disocia el N_2O_4 hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 permanecen constantes. También es posible alcanzar el estado de equilibrio partiendo de NO_2 puro. Cuando algunas moléculas de NO_2 se combinan para formar N_2O_4, el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 y

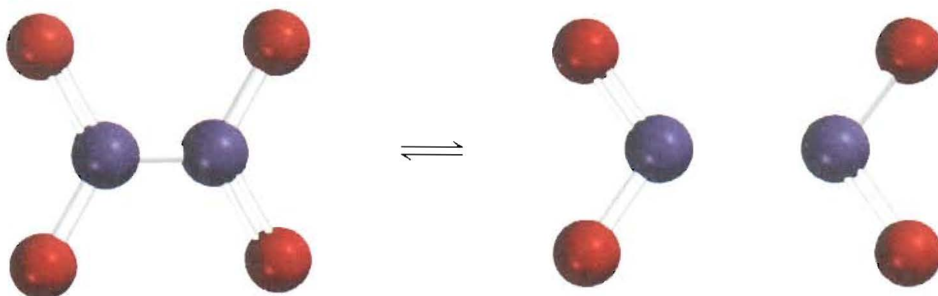


FIGURA 14.1 *Reacción reversible entre moléculas de N_2O_4 y NO_2.*

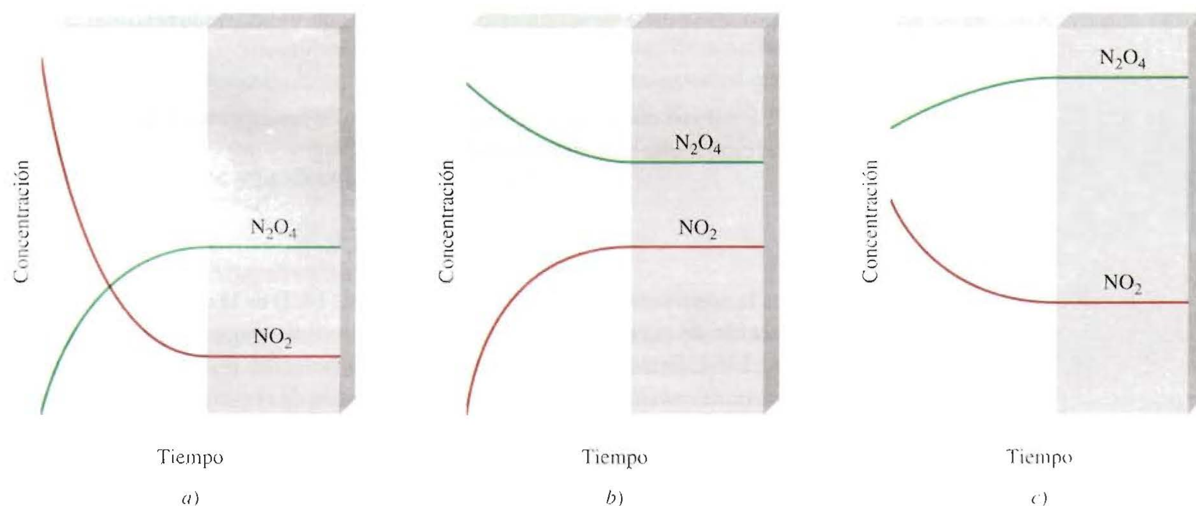


FIGURA 14.2 *Cambios en las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 con el tiempo, en tres situaciones. a) Al principio, sólo el NO_2 está presente. b) Al inicio, sólo el N_2O_4 está presente. c) Al principio hay una mezcla de NO_2 y N_2O_4. Observe que aunque el equilibrio se logra en todos los casos, las concentraciones en el equilibrio de NO_2 y N_2O_4 no son iguales.*

seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambie. Estos estudios demuestran que la reacción anterior sí es reversible, ya que un componente puro (NO_2 o N_2O_4) reacciona para formar el otro gas. Es importante tener en cuenta que en el equilibrio no se interrumpen las conversiones de N_2O_4 a NO_2 y de NO_2 a N_2O_4. El cambio de color ya no se observa porque las dos velocidades son iguales: la remoción de moléculas de NO_2 es tan rápida como su formación, y las moléculas de N_2O_4 se forman a la misma velocidad con la que se disocian. La figura 14.2 resume estas tres condiciones.

La constante de equilibrio

En la tabla 14.1 se muestran algunos datos experimentales para el sistema NO_2–N_2O_4 a 25°C. Las concentraciones de los gases se expresan en molaridad y se pueden calcular a partir del número de moles de gases presentes al inicio, del número de moles en el equilibrio y del volumen del matraz (en litros). El análisis de los datos en el equilibrio muestra que aunque la proporción $[NO_2]/[N_2O_4]$ presenta valores dispersos, la magnitud de la relación $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ es casi constante, en promedio es 4.63×10^{-3}:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3} \qquad (14.1)$$

donde K es una constante para la reacción en equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ a 25°C. Observe que el exponente 2 para el valor de $[NO_2]$ en esta expresión es igual al coeficiente estequiométrico de NO_2 en la reacción reversible.

Tabla 14.1 El sistema NO_2–N_2O_4 a 25°C

Concentraciones iniciales (*M*)		Concentraciones en el equilibrio (*M*)		Relación de concentraciones en el equilibrio	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

Este proceso puede generalizarse con la siguiente reacción reversible:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

donde *a, b, c* y *d* son coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D. Para la reacción a una temperatura dada:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (14.2)$$

donde *K* es la ***constante de equilibrio***. La ecuación (14.2) es la expresión matemática de la ***ley de acción de masas***, propuesta por los químicos noruegos Cato Guldberg[1] y Peter Waage,[2] en 1864. Esta ley establece que *para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante K (la constante de equilibrio)*. Observe que aunque las concentraciones pueden variar, el valor de *K* para una reacción dada permanece constante, siempre y cuando la reacción esté en equilibrio y la temperatura no cambie. La validez de la ecuación (14.2) y de la ley de acción de masas quedó establecida al estudiar muchas reacciones reversibles.

Por consiguiente, la constante de equilibrio se define por un *cociente*, cuyo numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de equilibrio de los *productos*, cada una de las cuales está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene aplicando este mismo procedimiento para las concentraciones de equilibrio de los *reactivos*. La magnitud de la constante de equilibrio indica si una reacción en equilibrio es favorable a los productos o a los reactivos. Si *K* es mucho mayor que 1 (esto es, $K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos. Por el contrario, si la constante de equilibrio es mucho menor que 1 (es decir, $K \ll 1$), el equilibrio se desplazará a la izquierda y favorecerá a los reactivos. En este contexto, cualquier número superior a 10 se considera que es mucho mayor que 1, y un número menor que 0.1 significa que es mucho menor que 1.

Los signos $\gg$ y $\ll$ significan "mucho mayor que" y "mucho menor que", respectivamente.

A pesar de que el uso de los términos "reactivos" y "productos" pudiera resultar confuso porque una sustancia que es un reactivo en la reacción directa, también es un producto de la reacción inversa, esta terminología es consecuente con la convención de que las sustancias escritas al lado izquierdo de las flechas de equilibrio se consideran como "reactivos" y las que están al lado derecho como "productos".

14.2 Escritura de las expresiones de las constantes de equilibrio

El concepto de constantes de equilibrio es fundamental en química. Como se verá en breve, las constantes de equilibrio son la clave para resolver muchos tipos de problemas de estequiometría de sistemas en equilibrio. Por ejemplo, un químico industrial que desea obtener el máximo rendimiento de ácido sulfúrico, debe tener un conocimiento claro de las constantes de equilibrio de todas las etapas del proceso, desde la oxidación del azufre hasta la formación del producto final. Un médico especialista en casos clínicos de alteraciones en el balance ácido-base necesita conocer las constantes de equilibrio de ácidos y bases débiles. Asimismo, un conocimiento de las constantes de equilibrio de ciertas reacciones en fase gaseosa ayudará a los químicos especialistas en la atmósfera a entender mejor el proceso de destrucción del ozono en la estratosfera.

Para emplear las constantes de equilibrio, es necesario expresarlas en términos de concentraciones de reactivos y de productos. La única guía con que se cuenta es la ley de

[1] Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Químico y matemático noruego. Su campo de investigación principal fue la termodinámica.

[2] Peter Waage (1833-1900). Químico noruego. Al igual que su colaborador Guldberg, el principal tema de investigación de Waage fue la termodinámica.

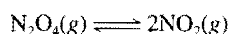
acción de masas [ecuación (14.2)], que es la fórmula general para encontrar las concentraciones de equilibrio. Sin embargo, como las concentraciones de reactivos y de productos se pueden expresar en distintas unidades, y dado que las especies que reaccionan no siempre están en la misma fase, es probable que haya más de un modo de expresar la constante de equilibrio para la *misma* reacción. Para comenzar, se analizarán reacciones en las que los reactivos y productos están en la misma fase.

Equilibrios homogéneos

El término ***equilibrio homogéneo*** se aplica a las reacciones en las que *todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase.* La disociación del N_2O_4 es un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa. La constante de equilibrio, como se presenta en la ecuación (14.1), es

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Observe que el subíndice en K_c indica que las concentraciones de las especies reactivas se expresan en molaridad (o moles por litro). Las concentraciones de reactivos y productos en las reacciones de gases también se pueden expresar en términos de sus presiones parciales. De la ecuación (5.7) se deduce que a una temperatura constante, la presión P de un gas está en relación directa con la concentración en mol/L del gas; esto es, $P = (n/V)RT$. Así, la constante para el proceso en equilibrio,



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

se expresa como

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \qquad (14.3)$$

donde P_{NO_2} y $P_{N_2O_4}$ son las presiones parciales de equilibrio (en atm) de NO_2 y N_2O_4, respectivamente. El subíndice en K_P indica que las concentraciones en el equilibrio están expresadas en términos de presiones.

Por lo general, K_c no es igual que K_P debido a que las presiones parciales de reactivos y productos no son iguales a sus concentraciones molares. Es posible deducir una relación simple entre K_c y K_P como sigue. Suponga el siguiente equilibrio en fase gaseosa:



$$aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$$

donde a y b son los coeficientes estequiométricos. La constante de equilibrio K_c está dada por

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

y la expresión para K_P es

$$K_P = \frac{P^b_B}{P^a_A}$$

donde P_A y P_B son las presiones parciales de A y B. Si se supone un comportamiento de gas ideal,

$$P_AV = n_ART$$
$$P_A = \frac{n_ART}{V}$$

donde V es el volumen del recipiente en litros. Asimismo,

$$P_B V = n_B RT$$
$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Al sustituir estas relaciones en la expresión para K_P, se obtiene

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a}(RT)^{b-a}$$

Ahora, tanto n_A/V como n_B/V tienen unidades de mol/L y se pueden sustituir por [A] y [B], de modo que

$$K_P = \frac{[B]^b}{[A]^a}(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^{\Delta n} \qquad (14.4)$$

donde

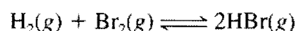
$$\Delta n = b - a$$
= moles de productos gaseosos – moles de reactivos gaseosos

Como las presiones suelen expresarse en atm, la constante de los gases R es 0.0821 L · atm/K · mol, y la expresión que relaciona K_P y K_c es

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n} \qquad (14.5)$$

Para usar esta ecuación, las presiones en K_p deben estar en atm.

En general, $K_P \neq K_c$, excepto en el caso especial en el que $\Delta n = 0$, como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:

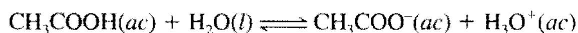

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

En este caso, la ecuación (14.5) se escribe como

$$K_P = K_c(0.0821T)^0 = K_c$$

Cualquier número elevado a la potencia cero es igual a 1.

La ionización del ácido acético (CH_3COOH) en agua es otro ejemplo de un equilibrio homogéneo:


$$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

La constante de equilibrio es

$$K'_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

(Aquí se usa la prima de K_c para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene después.) En 1 L, o 1 000 g de agua, existen 1 000 g/(18.02 g/mol), o 55.5 moles de agua. En consecuencia, la "concentración" de agua, o $[H_2O]$, es 55.5 mol/L, o 55.5 M. Ésta es una cantidad grande en comparación con la concentración de otras especies presentes en disolución (por lo general 1 M o menores), y se supone que no cambia en forma apreciable durante el transcurso de una reacción. Así, la magnitud $[H_2O]$ se considera como una constante y la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

donde

$$K_c = K'_c[H_2O]$$

Es frecuente que en la expresión de la constante de equilibrio no se incluyan unidades. En termodinámica, K se define sin unidades porque cada término de concentración (molaridad) o de presión (atm) en realidad hace referencia a un valor estándar: 1 M o 1 atm. Este procedimiento elimina todas las unidades pero no modifica la magnitud de la concentración o de la presión. En consecuencia, K no tiene unidades. Este procedimiento se aplicará también en los equilibrios ácido-base y en los equilibrios de solubilidad (capítulos 15 y 16).

Los siguientes ejemplos muestran el procedimiento para escribir expresiones de constante de equilibrio y para calcular su valor y las concentraciones en el equilibrio.

Ejemplo 14.1 Escriba las expresiones para K_c y K_P, según sea el caso, para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:

a) $HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$

b) $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

c) $CH_3COOH(ac) + C_2H_5OH(ac) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(ac) + H_2O(l)$

Razonamiento y solución Tome en cuenta que *1)* la expresión K_P se aplica sólo a reacciones entre gases y *2)* la concentración del disolvente (por lo general, agua) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

a) Como en esta reacción no hay gases presentes, K_P no se aplica y sólo se tiene a K_c.

$$K'_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF][H_2O]}$$

El HF es un ácido débil, de modo que la cantidad de agua que se consume en la ionización del ácido es despreciable comparada con la cantidad de agua presente como disolvente. Por tanto, la expresión de la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

b)

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} \qquad K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P^2_{NO}P_{O_2}}$$

c) La constante de equilibrio K'_c está dada por:

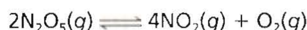
$$K'_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

Como el agua formada en la reacción es despreciable comparada con el agua presente como disolvente, su concentración no cambia, y la nueva constante de equilibrio se expresa como

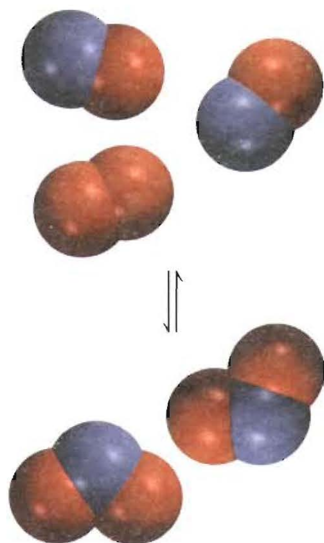
$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

Problemas similares: 14.7, 14.8.

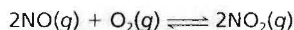
Ejercicio Escriba las expresiones para K_c y K_p para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno:



$$2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + O_2(g)$$



Ejemplo 14.2 Se ha estudiado el siguiente proceso en equilibrio a 230°C:



$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

En un experimento se encontró que las concentraciones en equilibrio de las especies reactivas son [NO] = 0.0542 *M*, $[O_2]$ = 0.127 *M* y $[NO_2]$ = 15.5 *M*. Calcule la constante de equilibrio (K_c) de la reacción a esta temperatura.

Razonamiento y solución La constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

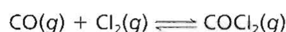
Si se sustituyen los valores de concentración, se encuentra que

$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2(0.127)} = 6.44 \times 10^5$$

Comentario Observe que K_c no tiene unidades. Asimismo, la gran magnitud de K_c es congruente con la alta concentración del producto (NO_2) comparada con las concentraciones de los reactivos (NO y O_2).

Problema similar: 14.14.

Ejercicio El cloruro de carbonilo ($COCl_2$), también llamado fosgeno, se utilizó en la Primera Guerra Mundial como gas venenoso. Las concentraciones de equilibrio a 74°C para la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular que produce cloruro de carbonilo



$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

son [CO] = 1.2×10^{-2} *M*, $[Cl_2]$ = 0.054 *M* y $[COCl_2]$ = 0.14 *M*. Calcule la constante de equilibrio (K_c).

Ejemplo 14.3 La constante de equilibrio K_P obtenida para la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro molecular



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

es de 1.05 a 250°C. Si las presiones parciales en el equilibrio de PCl_5 y PCl_3 son 0.875 atm y 0.463 atm, respectivamente, ¿cuál es la presión parcial en el equilibrio del Cl_2 a esta temperatura?

Problema similar: 14.17.

Razonamiento y solución Primero, se expresa K_P en términos de las presiones parciales de las especies reactivas.

$$K_P = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

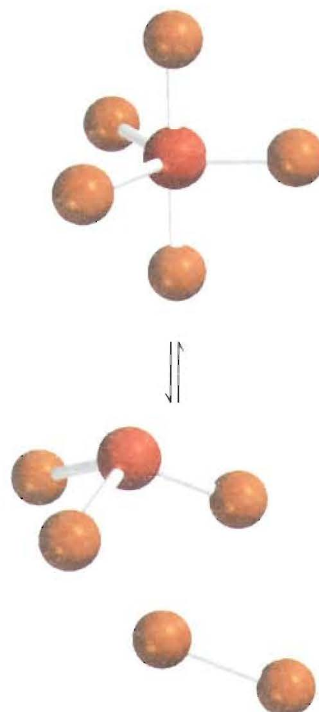
Se sustituyen las presiones parciales conocidas y se tiene

$$1.05 = \frac{(0.463)(P_{Cl_2})}{(0.875)}$$

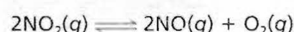
o

$$P_{Cl_2} = \frac{(1.05)(0.875)}{(0.463)} = 1.98 \text{ atm}$$

Comentario Observe que P_{Cl_2} tiene unidades de atm.



Ejercicio La constante de equilibrio K_p para la reacción



$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

es de 158 a 1 000 K. Calcule P_{O_2} si $P_{NO_2} = 0.400$ atm y $P_{NO} = 0.270$ atm.

Ejemplo 14.4 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción



$$N_2O_4(g)\ 34\ 2NO_2(g)$$

es de 4.63×10^{-3} a 25°C. ¿Cuál es el valor de K_P a esta temperatura?

Razonamiento y solución La relación entre K_c y K_P está dada por la ecuación (14.5).

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

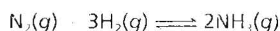
Dado que $T = 298$ K y $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se tiene

$$K_P = (4.63 \times 10^{-3})(0.0821 \times 298)$$
$$= 0.113$$

Comentario Observe que K_P es una cantidad adimensional. Este ejemplo muestra que para la misma reacción es posible obtener un valor diferente para la constante de equilibrio dependiendo de que las concentraciones se expresen en moles por litro o en atmósferas.

Problemas similares: 14.15, 14.19.

Ejercicio Para la reacción



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

K_P es 4.3×10^{-4} a 375°C. Calcule K_c para esta reacción.

Equilibrios heterogéneos

Como es de esperarse, *una reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases* conduce a un ***equilibrio heterogéneo.*** Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

$$K'_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} \qquad (14.6)$$



El mineral calcita está formado de carbonato de calcio, como la greda y el mármol.

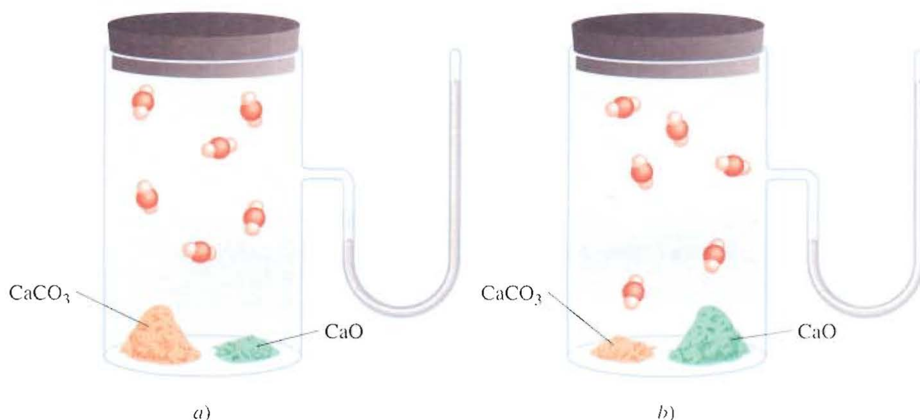


FIGURA 14.3 *La presión de equilibrio de CO_2 es la misma en a) y b) a la misma temperatura, independientemente de las cantidades diferentes de $CaCO_3$ y CaO presentes.*

(De nuevo, la prima para K_c sirve para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene más adelante.) Sin embargo, la "concentración" de un sólido, al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del cobre (densidad = 8.96 g/cm^3) a 20°C es la misma para 1 gramo o 1 tonelada del metal:

$$[\text{Cu}] = \frac{8.96\text{g}}{1\text{cm}^3} \times \frac{1\,\text{mol}}{63.55\text{g}} = 0.141\ \text{mol/cm}^3 = 141\ \text{mol/L}$$

Por esta razón, los términos $[CaCO_3]$ y [CaO] son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. En esta forma, la ecuación (14.6) se simplifica a

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K_c' = K_c = [\text{CO}_2] \tag{14.7}$$

donde K_c, la "nueva" constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de CO_2. Observe que el valor de K_c no depende de la cantidad de $CaCO_3$ y CaO presentes, siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio (figura 14.3).

De forma alternativa, la constante de equilibrio también se expresa como

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \tag{14.8}$$

En este caso, la magnitud de la constante de equilibrio es igual a la presión del gas CO_2, una magnitud fácil de medir.

Lo que se mencionó acerca de los sólidos se aplica también a los líquidos. Así, si un líquido es un reactivo o un producto, su concentración se considera como constante y no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio.

En los ejemplos siguientes se describen reacciones de equilibrios heterogéneos.

Ejemplo 14.5 Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_P que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:

a) $(NH_4)_2Se(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + H_2Se(g)$

b) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$

c) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \rightleftharpoons 4PCl_3(l)$

Razonamiento y solución Observe que las concentraciones de sólidos y líquidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.

a) La constante de equilibrio está dada por

$$K'_c = \frac{[NH_3]^2[H_2Se]}{[(NH_4)_2Se]}$$

Sin embargo, debido a que la especie $(NH_4)_2Se$ es un sólido, la nueva constante de equilibrio se escribe como

$$K_c = [NH_3]^2[H_2Se]$$

donde $K_c = K'_c[(NH_4)_2Se]$. Otra forma de expresar la constante de equilibrio es en términos de K_P y utilizando las presiones parciales de NH_3 y H_2Se:

$$K_P = P^2_{NH_3}P_{H_2Se}$$

b)

$$K'_c = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

$$K_c = [Ag^+][Cl^-]$$

De nuevo, [AgCl] se incluye en la expresión para K_c porque AgCl es un sólido.

c) La constante de equilibrio es

$$K'_c = \frac{[PCl_3]^4}{[P_4][Cl_2]^6}$$

Dado que los sólidos y los líquidos puros no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, se escribe

$$K_c = \frac{1}{[Cl_2]^6}$$

También es posible expresar la constante de equilibrio en términos de la presión de Cl_2:

$$K_P = \frac{1}{P^6_{Cl_2}}$$

Problema similar: 14.8.

Ejercicio Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_P para la reacción que forma tetracarbonilo de níquel, un compuesto empleado para separar níquel de otras impurezas:



Ejemplo 14.6 En el siguiente equilibrio heterogéneo



la presión de CO_2 es de 0.236 atm a 800°C. Calcule *a)* K_P y *b)* K_c para la reacción a esta temperatura.

Razonamiento y solución *a)* Dado que la concentración del sólido ($CaCO_3$) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio, se aplica la ecuación (14.8) y se escribe

$$K_P = P_{CO_2}$$
$$= 0.236$$

b) A partir de la ecuación (14.5), se sabe que

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

En este caso, $T = 800 + 273 = 1\,073$ K y $\Delta n = 1$, así que al sustituir estos valores en la ecuación se obtiene

$$0.236 = K_c(0.0821 \times 1\,073)$$
$$K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

Problema similar: 14.20.

Ejercicio Considere el siguiente equilibrio a 295 K:



La presión parcial de cada gas es de 0.265 atm. Calcule las magnitudes de K_P y K_c para la reacción.

Equilibrios múltiples

Las reacciones estudiadas hasta ahora son relativamente simples. Sin embargo, existen sistemas en equilibrio más complicados en los que las moléculas de producto de un equilibrio participan en un segundo proceso en equilibrio:



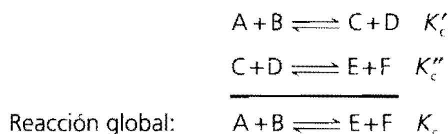
Los productos C y D, formados en la primera reacción, reaccionan a su vez para formar los productos E y F. En el equilibrio, es posible expresar por separado dos constantes de equilibrio:

$$K_c' = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

y

$$K_c'' = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

La reacción global está dada por la suma de las dos reacciones



y la constante de equilibrio K_c para esta reacción es

$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Es posible obtener esta misma expresión al multiplicar las constantes K'_c y K''_c:

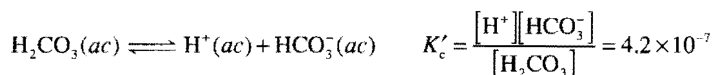
$$K'_c K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Por tanto,

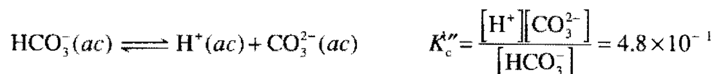
$$K_c = K'_c K''_c \qquad (14.9)$$

Ahora, es posible hacer un importante enunciado para los equilibrios múltiples: *Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.*

La ionización de los ácidos dipróticos en disolución acuosa es uno de los numerosos ejemplos de equilibrios múltiples. Para la disociación del ácido carbónico (H_2CO_3) a 25°C se han determinado las siguientes constantes de equilibrio:



$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \qquad K'_c = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.2 \times 10^{-7}$$



$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K''_c = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.8 \times 10^{-1}$$

La reacción global es la suma de estas dos reacciones



$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

y la constante de equilibrio correspondiente está dada por

$$K_c = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Empleando la ecuación (14.9) se llega a

$$\begin{aligned} K_c &= K'_c K''_c \\ &= (4.2 \times 10^{-7})(4.8 \times 10^{-11}) \\ &= 2.0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

La representación de *K* y la ecuación de equilibrio

Antes de concluir esta sección, se examinarán dos reglas importantes para escribir las constantes de equilibrio:

- Cuando la ecuación de una reacción reversible se escribe en dirección opuesta, la constante de equilibrio es el inverso de la constante de equilibrio original. Así, si el equilibrio NO_2—N_2O_4 se escribe como

El inverso de *x* es 1/*x*.



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

entonces, a 25°C

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

Sin embargo, también es correcto representar el equilibrio como



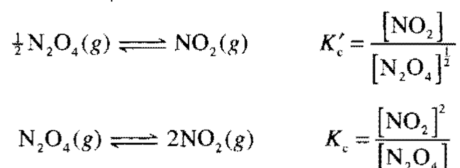
$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

y la constante de equilibrio está dada ahora por

$$K_c' = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4.63 \times 10^{-3}} = 216$$

Como se observa, $K_c = 1/K_c'$ o $K_cK_c' = 1.00$. Tanto K_c como K_c' son constantes de equilibrio válidas, pero no tiene sentido decir que la constante de equilibrio para el sistema NO_2–N_2O_4 es 4.63×10^{-3} o 216 si no se especifica cómo está escrita la ecuación de equilibrio.

- El valor de K también depende de cómo está balanceada la ecuación de equilibrio. Al examinar los exponentes en las siguientes expresiones que describen el mismo equilibrio:



$$\tfrac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K_c' = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{\frac{1}{2}}}$$

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

es claro que $K_c' = \sqrt{K_c}$. En la tabla 14.1 se encuentra que $K_c = 4.63 \times 10^{-3}$; por tanto, $K_c' = 0.0680$.

De acuerdo con la ley de acción de masas, cada término de concentración en la expresión de la constante de equilibrio está elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico. Por tanto, si se duplica una ecuación química, la constante de equilibrio correspondiente será el cuadrado de su valor original; si se triplica la ecuación, la constante de equilibrio será el cubo del valor original, y así sucesivamente. El ejemplo del sistema NO_2–N_2O_4 muestra una vez más que es preciso escribir la ecuación química cuando se da el valor numérico de una constante de equilibrio.

El siguiente ejemplo trata sobre la relación entre las constantes de equilibrio de ecuaciones balanceadas de distinta manera, pero que describen la misma reacción.

Ejemplo 14.7 La reacción en la que se produce amoniaco se puede escribir de varias formas:

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}N_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

c) $\frac{1}{3}N(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}NH_3(g)$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada ecuación. (Exprese las concentraciones de las especies reactivas en mol/L.)

d) ¿Cómo se relacionan entre sí las constantes de equilibrio?

Razonamiento y solución Recuerde que la expresión de la constante de equilibrio depende de cómo se ha hecho el balance de la ecuación; es decir, de los coeficientes estequio-métricos empleados en la ecuación.

a) $$K_a = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

b)

$$K_b = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]^{\frac{3}{2}}}$$

c)

$$K_c = \frac{[NH_3]^{\frac{2}{3}}}{[N_2]^{\frac{1}{3}}[H_2]}$$

d)

$$K_a = K_b^2$$

$$K_a = K_c^3$$

$$K_b^2 = K_c^3 \quad \text{o} \quad K_b = k_c^{\frac{3}{2}}$$

Problema similar: 14.18.

Ejercicio Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para cada una de las reacciones siguientes y muestre cómo se relacionan entre sí: *a)* $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$, *b)* $O_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}O_3(g)$.

Resumen de las reglas para escribir las expresiones de las constantes de equilibrio

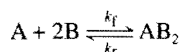
- Las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada se expresan en mol/L; en la fase gaseosa, las concentraciones se pueden expresar en mol/L o en atm. K_c se relaciona con K_P por medio de una ecuación simple [ecuación (14.5)].
- Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros (en equilibrios heterogéneos) y los disolventes (en equilibrios homogéneos) no aparecen en las expresiones de la constante de equilibrio.
- La constante de equilibrio (K_c o K_P) es una cantidad adimensional.
- Al señalar un valor para la constante de equilibrio, es necesario especificar la ecuación balanceada y la temperatura.
- Si una reacción representa la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

14.3 Relación entre cinética química y equilibrio químico

La magnitud de K, que se definió en la ecuación (14.2), es constante a una temperatura dada y no depende de las variaciones de cada una de las concentraciones de equilibrio (repase la tabla 14.1). Este hecho se entiende si se examina la cinética de las reacciones químicas y, al mismo tiempo, se tiene una idea más clara de los procesos de equilibrio.

Suponga que la siguiente reacción reversible se lleva a cabo por un mecanismo que consta de un solo *paso elemental* tanto en la dirección directa como en la inversa:

Para una revisión de los mecanismos de reacción, véase la sección 13.5.



$$A + 2B \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

La velocidad directa está dada por

$$\text{velocidad}_f = k_f[A][B]^2$$

y la velocidad de la reacción inversa está dada por

$$\text{velocidad}_r = k_r[AB_2]$$

donde k_f y k_r son las constantes de velocidad para las reacciones en sentido directo e inverso. En el equilibrio, cuando ya no se producen cambios netos, las dos velocidades deberán ser iguales:

$$\text{velocidad}_f = \text{velocidad}_r$$

o

$$k_f[A][B]^2 = k_r[AB_2]$$

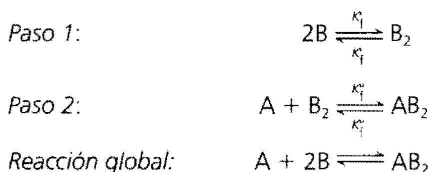
$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Debido a que k_f y k_r son constantes a una temperatura dada, su cociente también es una constante, y es igual a la constante de equilibrio K_c.

$$\frac{k_f}{k_r} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Así, K_c siempre es constante y no depende de las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas porque siempre es igual a k_f/k_r, el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada. Como las constantes de velocidad sí dependen de la temperatura [véase la ecuación (13.8)], se deduce que la constante de equilibrio debe cambiar también con la temperatura.

Suponga ahora que la misma reacción transcurre en más de un paso elemental, por un mecanismo de dos pasos del siguiente modo:



Éste es un ejemplo de equilibrios múltiples como los que se describieron en la sección 14.2. Las expresiones para las constantes de equilibrio correspondientes son:

$$K' = \frac{k'_f}{k'_r} = \frac{[B_2]}{[B]^2} \tag{14.10}$$

$$K'' = \frac{k''_f}{k''_r} = \frac{[AB_2]}{[A][B_2]} \tag{14.11}$$

Al multiplicar las ecuaciones (14.10) y (14.11), se obtiene

$$K'K'' = \frac{[B_2][AB_2]}{[B]^2[A][B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Para la reacción global, se escribe

$$K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} = K'K''$$

Debido a que K' y K'' son constantes, K_c también es una constante. Este resultado lleva a generalizar el tratamiento de la reacción



Sin importar el hecho de que esta reacción se lleve a cabo por un mecanismo de uno o varios pasos, la constante de equilibrio se puede expresar de acuerdo con la ley de acción de masas que se mostró en la ecuación (14.2):

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

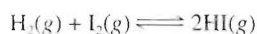
En resumen, desde el punto de vista de la cinética química, vemos que la constante de equilibrio de una reacción se expresa como una relación de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa. Este análisis explica por qué la constante de equilibrio es una constante y por qué su valor cambia con la temperatura.

14.4 ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

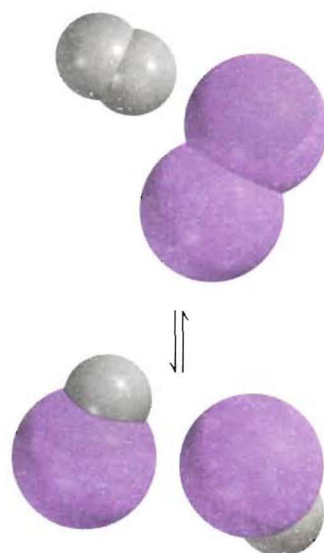
Se ha visto que la constante de equilibrio para una reacción dada se calcula a partir de las concentraciones en el equilibrio conocidas. Cuando ya se conoce el valor de la constante de equilibrio, se usa la ecuación (14.2) para calcular las concentraciones en el equilibrio desconocidas. Cabe recordar que la constante de equilibrio tiene un valor constante sólo si la temperatura no cambia. En general, la constante de equilibrio ayuda a predecir la dirección en la que procederá una mezcla de reacción para lograr el equilibrio y también permite calcular las concentraciones de reactivos y de productos una vez alcanzado el equilibrio. En esta sección se estudiarán estas aplicaciones de la constante de equilibrio.

Predicción de la dirección de una reacción

La constante de equilibrio K_c para la reacción en la que se forma yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno y yodo moleculares en fase gaseosa



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$



es 54.3 a 430°C. Suponga que en cierto experimento se colocan 0.243 moles de H_2, 0.146 moles de I_2 y 1.98 moles de HI en un recipiente de 1.00 L a 430°C. ¿Habrá una reacción neta en la que se forme más I_2 y H_2 o más HI? Al sustituir las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio, se obtiene

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1.98)^2}{(0.243)(0.146)} = 111$$

donde el subíndice 0 indica las concentraciones iniciales (antes de que se logre el equilibrio). Como el cociente $[HI]_0^2/[H_2]_0[I_2]_0$ es mayor que K_c, este sistema no está en equilibrio. En consecuencia, parte del HI reaccionará para formar más H_2 y I_2 (con lo cual disminuye el valor del cociente). Así, la reacción neta procederá de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio.

Para las reacciones que no han logrado el equilibrio, como en el caso anterior, al *sustituir las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio* se obtiene un ***cociente de reacción (Q_c)***, en lugar de la constante de equilibrio. Para determinar en qué dirección procederá la reacción neta para llegar al equilibrio, se comparan los valores de Q_c y K_c. Esto da lugar a tres posibles situaciones:

- $Q_c > K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy grande. Para alcanzar el equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos, de modo que el sistema procede de derecha a izquierda (los productos se consumen y se forman los reactivos).



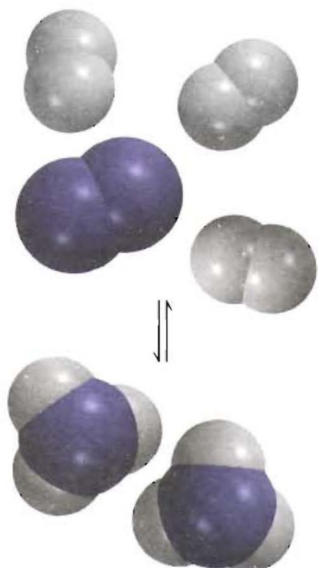


FIGURA 14.4 *La dirección de una reacción reversible para lograr el equilibrio depende de las magnitudes relativas de Q_c y K_c.*

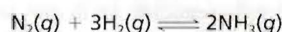
- $Q_c = K_c$ Las concentraciones iniciales son concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.
- $Q_c < K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy pequeña. Para alcanzar el equilibrio, los reactivos deben convertirse en productos, y el sistema procede de izquierda a derecha (los reactivos se consumen para formar productos).

En la figura 14.4 se comparan K_c y Q_c.

El siguiente ejemplo muestra la utilidad de Q_c para determinar la dirección de una reacción neta hacia el equilibrio.



Ejemplo 14.8 Al principio de una reacción, hay 0.249 moles de N_2, 3.21×10^{-2} moles de H_2 y 6.42×10^{-4} moles de NH_3 en un matraz de 3.50 L a 375°C. Si la constante de equilibrio (K_c) para la reacción



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

es 1.2 a esta temperatura, determine si el sistema está en equilibrio. Si no es así, prediga en qué dirección procederá la reacción neta.

Razonamiento y solución Las concentraciones iniciales permiten calcular Q_c, que se compara con K_c para determinar la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio.

Las concentraciones iniciales de las especies reactivas son

$$[N_2]_0 = \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711\,M$$

$$[H_2]_0 = \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3}\,M$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4}\,M$$

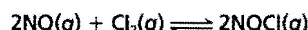
Enseguida se escribe

$$\frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611 = Q_c$$

Como Q_c es menor que K_c (1.2), el sistema no está en equilibrio. El resultado neto será un aumento en la concentración de NH_3 y una disminución en las concentraciones de N_2 y H_2. Así, la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio.

Problemas similares: 14.37, 14.38.

Ejercicio La constante de equilibrio (K_c) para la formación de cloruro de nitrosilo, un compuesto de color amarillo naranja, a partir de óxido nítrico y cloro molecular



$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

tiene un valor de 6.5×10^4 a 35°C. En un experimento se mezclan 2.0×10^{-2} moles de NO, 8.3×10^{-3} moles de Cl_2 y 6.8 moles de NOCl en un matraz de 2.0 L. ¿En qué dirección procederá el sistema para alcanzar el equilibrio?

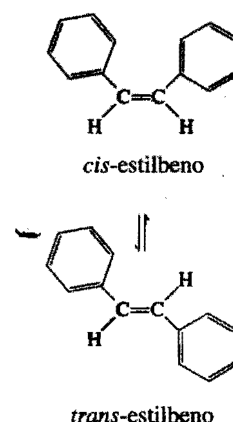


FIGURA 14.5 *Equilibrio entre cis-estilbeno y trans-estilbeno. Observe que ambas moléculas tienen la misma fórmula molecular ($C_{14}H_{12}$) y también el mismo tipo de enlaces. Sin embargo, en el cis-estilbeno, los anillos de benceno se encuentran en un lado del enlace C=C y los átomos de H en el otro lado, mientras que en el trans-estilbeno, los anillos de benceno y los átomos de H se encuentran en lados opuestos del enlace C=C. Estos compuestos tienen diferentes puntos de ebullición y momentos dipolares.*

Cálculo de las concentraciones de equilibrio

Si se conoce la constante de equilibrio para una reacción dada, es posible calcular las concentraciones de la mezcla en equilibrio a partir de las concentraciones iniciales. De hecho, es frecuente que sólo se proporcionen las concentraciones iniciales de los reactivos. Considere el siguiente sistema en el que participan dos compuestos orgánicos, *cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno, en un disolvente hidrocarbonado no polar (figura 14.5):



$$cis\text{-estilbeno} \rightleftharpoons trans\text{-estilbeno}$$

La constante de equilibrio (K_c) para este sistema es 24.0 a 200°C. Suponga que en el inicio sólo está presente *cis*-estilbeno en una concentración de 0.850 mol/L. ¿Cómo se calcularían las concentraciones de *cis*- y *trans*-estilbeno en el equilibrio? De la estequiometría de la reacción se ve que por cada mol de *cis*-estilbeno transformado, se genera un mol de *trans*-estilbeno. Sea x la concentración de equilibrio de este último compuesto en mol/L; por tanto, la concentración de *cis*-estilbeno debe ser $(0.850 - x)$ mol/L. Conviene resumir en una tabla los cambios de concentración de las especies como sigue:

	cis-estilbeno ⇌	*trans*-estilbeno
Inicial (*M*):	0.850	0
Cambio (*M*):	−x	+x
Equilibrio (*M*):	(0.850 − x)	x

Un cambio positivo (+) representa un incremento de la concentración en el equilibrio y un cambio negativo (−), una disminución de esa concentración. A continuación se escribe la expresión de la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[trans\text{-estilbeno}]}{[cis\text{-estilbeno}]}$$

$$24.0 = \frac{x}{0.850 - x}$$

$$x = 0.816\ M$$

Una vez resuelta x, se calculan las concentraciones en el equilibrio de *cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno como sigue:

$$[cis\text{-estilbeno}] = (0.850 - 0.816)\ M = 0.034\ M$$

$$[trans\text{-estilbeno}] = 0.816\ M$$

Para verificar los resultados, se sustituyen estas concentraciones de equilibrio para calcular K_c.

El método recién descrito para resolver problemas de constantes de equilibrio se puede resumir así:



1. Exprese las concentraciones en el equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y una sola variable x que representa el cambio de concentración.
2. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones en el equilibrio. Si se conoce el valor de la constante de equilibrio, despeje y obtenga el valor de x.
3. Una vez conocida x, calcule las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

En los siguientes ejemplos se aplica este procedimiento de tres pasos:

El mecanismo de esta reacción se estudió en la sección 13.5. Para simplificar, se ignora aquí la formación de un intermediario de yodo en los cálculos de las concentraciones de equilibrio.

Ejemplo 14.9 Una mezcla de 0.500 moles de H_2 y 0.500 moles de I_2 se coloca en un recipiente de acero inoxidable de 1.00 L a 430°C. La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ es 54.3 a esta temperatura. Calcule las concentraciones de H_2, I_2 y HI en el equilibrio.

Razonamiento y solución Se aplica el siguiente procedimiento para calcular las concentraciones de equilibrio.

Paso 1: La estequiometría de la reacción es 1 mol de H_2 que reacciona con 1 mol de I_2 y produce 2 moles de HI. Sea x la disminución en la concentración (en mol/L) de H_2 y I_2 en el equilibrio. De ahí que la concentración de HI en el equilibrio debe ser $2x$. Los cambios en las concentraciones se resumen en la siguiente tabla:

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
Inicial (M):	0.500		0.500		0.000
Cambio (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (M):	$(0.500 - x)$		$(0.500 - x)$		$2x$

Paso 2: La constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Al sustituir los valores, se tiene

$$54.3 = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}$$

Se saca la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación para obtener

$$7.37 = \frac{2x}{0.500 - x}$$

$$x = 0.393\ M$$

Paso 3: Las concentraciones en el equilibrio son

$$[H_2] = (0.500 - 0.393)\ M = 0.107\ M$$

$$[I_2] = (0.500 - 0.393)\ M = 0.107\ M$$

$$[HI] = 2 \times 0.393\ M = 0.786\ M$$

Comentario Conviene verificar las respuestas calculando K_c con estas concentraciones de equilibrio.

Problema similar: 14.46.

Ejercicio Considere la reacción del ejemplo 14.9. Empezando con una concentración de 0.040 *M* para HI, calcule las concentraciones de HI, H_2 y I_2 en el equilibrio.

Ejemplo 14.10 Suponga que las concentraciones iniciales de H_2, I_2 y HI son 0.00623 *M*, 0.00414 *M* y 0.0224 *M*, respectivamente, para la misma reacción y temperatura descritas en el ejemplo 14.9. Calcule las concentraciones en el equilibrio de estas especies.

Razonamiento y solución Siguiendo el procedimiento del ejemplo 14.8, se comienza por demostrar que las concentraciones iniciales *no* corresponden a las concentraciones en el equilibrio. A continuación se procede del siguiente modo:

Paso 1: Sea *x* la disminución de la concentración (en mol/L) de H_2 y I_2 en el equilibrio. De la estequiometría de la reacción se deduce que el aumento en la concentración de HI debe ser 2*x*. Estos cambios se resumen a continuación

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
Inicial (*M*):	0.00623		0.00414		0.0224
Cambio (*M*):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (*M*):	$(0.00623 - x)$		$(0.00414 - x)$		$(0.0224 + 2x)$

Paso 2: La constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Se sustituyen los valores y se tiene

$$54.3 = \frac{(0.0224 \times 2x)^2}{(0.00623 - x)(0.00414 - x)}$$

No es posible resolver esta ecuación por el método simple de la raíz cuadrada, ya que las concentraciones iniciales de $[H_2]$ y $[I_2]$ no son iguales. Por tanto, es necesario efectuar primero las multiplicaciones

$$54.3(2.58 \times 10^{-5} - 0.0104x + x^2) = 5.02 \times 10^{-4} + 0.0896x + 4x^2$$

Se agrupan los términos y se tiene

$$50.3x^2 - 0.654x + 8.98 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática de la forma $ax^2 + bx + c = 0$. La solución para una ecuación cuadrática (véase el apéndice 4) es

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Los valores de los coeficientes son a = 50.3, $b = -0.654$ y $c = 8.98 \times 10^{-4}$, por tanto,

$$x = \frac{0.654 \pm \sqrt{(-0.654)^2 - 4(50.3)(8.98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50.3}$$

$$x = 0.0114\ M \quad \text{o} \quad x = 0.00156\ M$$

La primera solución es físicamente imposible, ya que las cantidades de H_2 y I_2 que reaccionaron serían superiores a las que estaban presentes al principio. La segunda solución da la respuesta correcta. Observe que al resolver ecuaciones cuadráticas de este tipo, una de las respuestas siempre es físicamente imposible, así que es fácil elegir el valor para *x*.

Paso 3: En el equilibrio, las concentraciones son

$$[H_2] = (0.00623 - 0.00156)\ M = 0.00467\ M$$
$$[I_2] = (0.00414 - 0.00156)\ M = 0.00258\ M$$
$$[HI] = (0.0224 + 2 \times 0.00156)\ M = 0.0255\ M$$

Problema similar: 14.86.

Ejercicio La constante de equilibrio (K_c) para la reacción



$$Br_2(g) \rightleftharpoons Br(g)$$

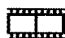
es 1.1×10^{-3} a 1 280°C. Si las concentraciones iniciales son $[Br_2] = 6.3 \times 10^{-2}\ M$ y $[Br] = 1.2 \times 10^{-2}\ M$, calcule las concentraciones de estas especies en el equilibrio.

Los ejemplos 14.9 y 14.10 muestran que es posible calcular las concentraciones de todas las especies reactivas en el equilibrio si se conocen la constante de equilibrio y las concentraciones iniciales. Esta información es valiosa cuando se necesita estimar el rendimiento de una reacción. Por ejemplo, si la reacción entre H_2 y I_2 para formar HI fuera completa, el número de moles de HI formado en el ejemplo 14.9 sería 2 × 0.500 o 1.00 mol. Sin embargo, como el proceso está en equilibrio, la cantidad real de HI formado no sería mayor de 2 × 0.393 o 0.786 moles, un rendimiento de 78.6%.

14.5 Factores que alteran el equilibrio químico

El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones directa e inversa. En la mayoría de los casos, este balance es muy delicado. Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para que se forme mayor o menor cantidad de producto deseado. Por ejemplo, cuando se dice que la posición de equilibrio se desplaza a la derecha, significa que la reacción neta ahora va de izquierda a derecha. Las variables que se pueden controlar en forma experimental son concentración, presión, volumen y temperatura. En esta sección se estudiará cómo influye cada una de estas variables en el sistema de reacción en equilibrio; asimismo, se analizará el efecto de un catalizador sobre el equilibrio.

Principio de Le Châtelier



Principio de Le Châtelier

Existe una regla general que ayuda a predecir en qué dirección se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura. Esta regla, conocida como ***principio de Le Châtelier***,[3] establece que *si se aplica una tensión externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta de tal manera que se cancela parcialmente dicha tensión alcanzando una nueva posición de equilibrio.* El término "tensión" significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o tem-

[3] Henri Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico francés. Le Châtelier trabajó en procesos relacionados con la metalurgia, cemento, vidrio, combustibles y explosivos. También destacó por su capacidad para administrar la industria.

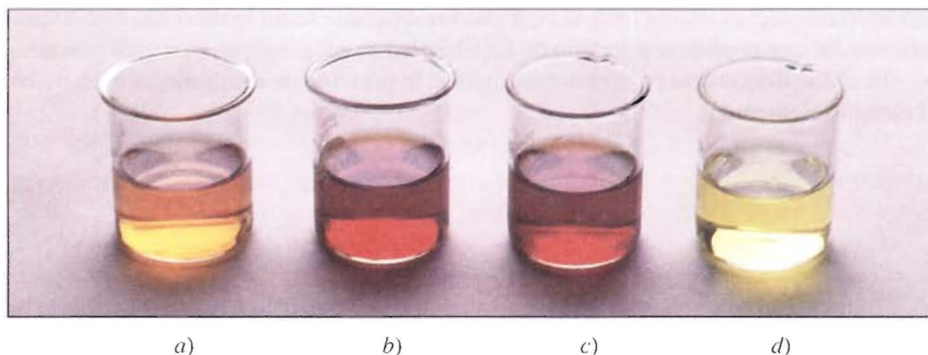
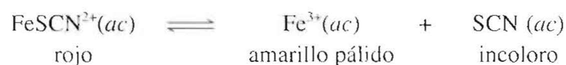


FIGURA 14.6 *Cambios en la posición de equilibrio por efecto de la concentración. a) Una disolución acuosa de $Fe(SCN)_3$. El color de la disolución se debe al color rojo de la especie $FeSCN^{2+}$ y al amarillo de Fe^{3+}. b) Después de añadir algo de NaSCN a la disolución en a), el equilibrio se desplaza a la izquierda. c) Después de añadir algo de $Fe(NO_3)_3$ a la disolución en a), el equilibrio se desplaza a la izquierda. d) Tras la adición de algo de $H_2C_2O_4$ a la disolución en a), el equilibrio se desplaza hacia la derecha. El color amarillo de esta disolución se debe a los iones $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.*

peratura que altera el estado de equilibrio de un sistema. El principio de Le Châtelier se utiliza para valorar los efectos de tales cambios.

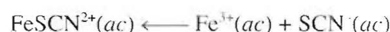
Cambios en la concentración

El tiocianato de hierro (III), [$Fe(SCN)_3$], se disuelve fácilmente en agua y da como resultado una disolución de color rojo por la presencia del ion $FeSCN^{2+}$ hidratado. El equilibrio entre el ion $FeSCN^{2+}$ no disociado y los iones Fe^{3+} y SCN^- está dado por



$$\underset{\text{rojo}}{FeSCN^{2+}(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{amarillo pálido}}{Fe^{3+}(ac)} + \underset{\text{incoloro}}{SCN^-(ac)}$$

¿Qué sucede cuando se agrega tiocianato de sodio (NaSCN) a esta disolución? En este caso, la tensión aplicada al sistema en equilibrio es un aumento en la concentración de SCN^- (debido a la disociación de NaSCN). Para contrarrestar esta tensión, algunos iones Fe^{3+} reaccionan con los iones SCN^- añadidos y el equilibrio se desplaza de derecha a izquierda:

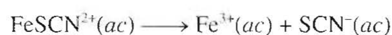


$$FeSCN^{2+}(ac) \longleftarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

Por consiguiente, el color rojo de la disolución se vuelve más intenso (figura 14.6). De igual modo, si se agrega nitrato de hierro(III), [$Fe(NO_3)_3$], a la disolución original, el color rojo también se acentúa porque los iones Fe^{3+} añadidos [provenientes del $Fe(NO_3)_3$] desplazarán el equilibrio hacia el lado izquierdo.

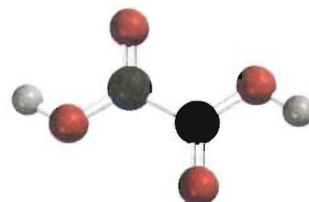
Tanto el Na^+ como el NO_3^- son iones espectadores incoloros.

Suponga ahora que se agrega algo de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) a la disolución original. El ácido oxálico se ioniza en agua y forma el ion oxalato $C_2O_4^{2-}$, el cual se une fuertemente a los iones Fe^{3+} libres. Estos iones se consumen a medida que se forma el ion $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ estable de color amarillo. En consecuencia, se disocian más unidades de $FeSCN^{2+}$ y el equilibrio se desplaza hacia la derecha:



$$FeSCN^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

La disolución roja se volverá amarilla debido a los iones $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ formados.



El ácido oxálico se emplea a veces para eliminar el sarro, que consiste de herrumbre, (Fe_2O_3), de las tuberías y accesorios de los baños.

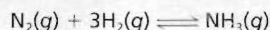
Este experimento demuestra que todos los reactivos y productos se encuentran en equilibrio en el sistema de reacción. Además, al aumentar las concentraciones de los productos (Fe^{3+} o SCN^-) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, y al disminuir la

Debido a que el principio de Le Châtelier simplemente resume el comportamiento que se observa en los sistemas en equilibrio, es incorrecto decir que el desplazamiento de un equilibrio determinado "se debe" al principio de Le Châtelier.

concentración del producto Fe^{3+}, el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Estos cambios son los que predice el principio de Le Châtelier.

El efecto del cambio en la concentración en la posición de equilibrio se muestra en el ejemplo siguiente.

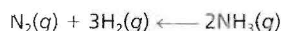
Ejemplo 14.11 A 720°C, la constante de equilibrio K_c para la reacción



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

es 2.37×10^{-3}. En cierto experimento, las concentraciones en el equilibrio son: $[N_2] = 0.683\ M$, $[H_2] = 8.80\ M$ y $[NH_3] = 1.05\ M$. Suponga que se añade cierta cantidad de NH_3 a la mezcla de modo que su concentración aumenta a 3.65 *M*. *a*) Utilice el principio de Le Châtelier para predecir en qué dirección se desplaza la reacción neta para alcanzar un nuevo equilibrio. *b*) Confirme su predicción calculando el cociente de reacción Q_c y comparando su valor con el de K_c.

Razonamiento y solución *a*) La tensión aplicada al sistema es la adición de NH_3. Para contrarrestar este efecto, una parte de NH_3 reacciona para producir N_2 y H_2 hasta que se establece un nuevo equilibrio. Por tanto, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda, es decir,



$$N_2(g) + 3H_2(g) \longleftarrow 2NH_3(g)$$

b) Al instante de que se añade algo de NH_3, el sistema ya no está en equilibrio. El cociente de reacción está dado por

Problema similar: 14.44.

$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(3.65)^2}{(0.683)(8.80)^3} = 2.86 \times 10^{-2}$$

Como este valor es mayor que $2.37 = 10^{-3}$, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda hasta que Q_c es igual a K_c.

En la figura 14.7 se muestran los cambios cualitativos en las concentraciones de las especies reactivas.

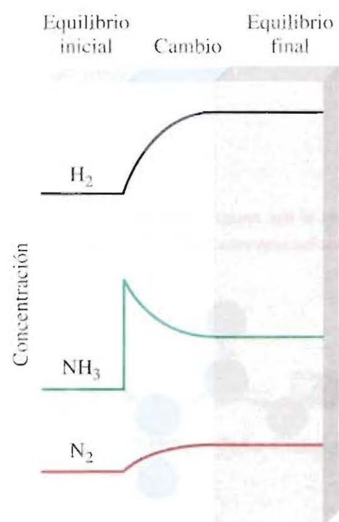
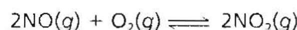


FIGURA 14.7 *Cambios en la concentración de H_2, N_2 y NH_3 tras la adición de NH_3 a la mezcla en equilibrio.*

Ejercicio A 430°C, la constante de equilibrio (K_p) para la reacción



$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

es 1.5×10^5. En un experimento, las presiones iniciales de NO, O_2 y NO_2 son 2.1×10^{-3} atm, 1.1×10^{-2} atm y 0.14 atm, respectivamente. Calcule Q_p y prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar el equilibrio.

Cambios en el volumen y la presión

Los cambios de presión normalmente no alteran las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada (por ejemplo, en disolución acuosa), ya que los líquidos y

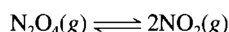
los sólidos son prácticamente incompresibles. En cambio, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al examinar de nuevo la ecuación (5.7):

$$PV = nRT$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

se nota que P y V se relacionan en forma inversa: a mayor presión menor volumen, y viceversa. Observe también que el término (n/V) es la concentración del gas en mol/L, y varía directamente con la presión.

Suponga que el sistema en equilibrio



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

está dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móvil. ¿Qué pasaría si se aumenta la presión de los gases empujando el émbolo a temperatura constante? Como el volumen disminuye, la concentración (n/V) de NO_2 y N_2O_4 aumenta. Dado que la concentración de NO_2 está elevada al cuadrado en la expresión de la constante de equilibrio, el incremento de la presión aumenta el numerador más que el denominador. El sistema ya no está en equilibrio, así que

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0}$$

Por consiguiente, $Q_c > K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la izquierda hasta que $Q_c = K_c$. Por el contrario, una disminución en la presión (aumento de volumen) hará que $Q_c < K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la derecha hasta que $Q_c = K_c$.

También es posible predecir el desplazamiento en el equilibrio utilizando el principio de Le Châtelier.

En general, un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases (en este caso, la reacción inversa), y una disminución en la presión (aumento de volumen) favorece la reacción neta que aumenta el número total de moles de gases (la reacción directa). Para las reacciones en las que no cambia el número de moles de gases, el cambio de presión (o de volumen) no modifica la posición de equilibrio.

Es posible modificar la presión de un sistema sin cambiar su volumen. Suponga que el sistema NO_2–N_2O_4 está contenido en un recipiente de acero inoxidable de volumen constante. Se aumenta la presión total en el recipiente añadiendo un gas inerte (por ejemplo, helio) al sistema en equilibrio. La adición de helio a volumen constante aumenta la presión total del gas y disminuyen las fracciones molares de NO_2 y N_2O_4; pero la presión parcial de cada gas, dada por el producto de su fracción molar y la presión total, no cambia (véase la sección 5.6). Por consiguiente, la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio.

El ejemplo siguiente muestra el efecto del cambio de presión sobre la posición de equilibrio.

Ejemplo 14.12 Para cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio:

a) $2PbS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons PbO(s) + 2SO_2(g)$
b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$
c) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

pronostique la dirección de la reacción neta en cada caso al aumentar la presión (disminución del volumen) del sistema a temperatura constante.

Razonamiento y solución El cambio en la presión sólo perturba los componentes gaseosos de la mezcla de reacción en equilibrio.

a) Si sólo se consideran las moléculas gaseosas, en la ecuación balanceada hay 3 moles de reactivos gaseosos y 2 moles de productos gaseosos. Por tanto, la reacción neta se desplazará hacia los productos (hacia la derecha) cuando aumenta la presión.
b) El número de moles de productos es 2 y el de los reactivos es 1; por tanto, la reacción neta se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia los reactivos.
c) El número de moles de productos es igual al número de moles de reactivos, de manera que el cambio de presión no tiene efecto sobre el equilibrio.

Problema similar: 14.54.

Comentario En cada caso, la predicción es congruente con el principio de Le Châtelier.

Ejercicio Para la reacción de equilibrio donde participan cloruro de nitrosilo, óxido nítrico y cloro molecular



$$2NOCl(g) \rightleftharpoons NO(g) + Cl_2(g)$$

prediga en qué dirección se desplaza la reacción neta como consecuencia de una disminución en la presión (incremento de volumen) del sistema a temperatura constante.

Cambios en la temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen, pueden alterar la posición de equilibrio, pero no modifican el valor de la constante de equilibrio. Ésta sólo se altera con los cambios en la temperatura.

La formación de NO_2 a partir de N_2O_4 es un proceso endotérmico:



$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58.0 \text{ kJ}$$

y la reacción inversa es exotérmica:



$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g) \qquad \Delta H° = -58.0 \text{ kJ}$$

En el equilibrio, el efecto térmico neto es cero porque no hay una reacción neta. ¿Qué sucede cuando el siguiente sistema en equilibrio



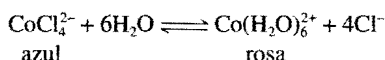
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

se calienta a volumen constante? Ya que un proceso endotérmico absorbe calor de los alrededores, el calentamiento favorece la disociación de N_2O_4 en moléculas de NO_2. Por consiguiente, la constante de equilibrio, dada por

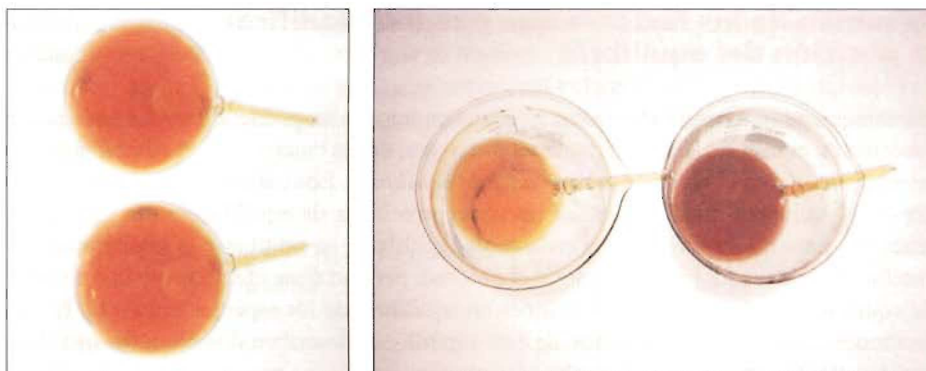
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

aumenta con la temperatura (figura 14.8).

Como otro ejemplo, considere el equilibrio entre los siguientes iones:



$$\underset{\text{azul}}{CoCl_4^{2-}} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{rosa}}{Co(H_2O)_6^{2+}} + 4Cl^-$$



a) b)

FIGURA 14.8 *a) Dos bulbos que contienen una mezcla en equilibrio de NO_2 y N_2O_4 gaseosos. b) Cuando un bulbo se sumerge en agua helada (izquierda), se aclara su color, lo cual indica que se formó el gas incoloro N_2O_4. Cuando el otro bulbo se sumerge en agua caliente su color se oscurece, lo que indica un aumento en el gas NO_2*

La formación de $CoCl_4^{2-}$ es un proceso endotérmico. Con el calentamiento, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la disolución se vuelve azul. El enfriamiento favorece la reacción exotérmica [la formación de $Co(H_2O)_6^{2+}$] y la disolución se torna rosa (figura 14.9).

En resumen, *un aumento en la temperatura favorece una reacción endotérmica, y una disminución de temperatura favorece una reacción exotérmica.*

Efecto de un catalizador

Se sabe que un catalizador aumenta la velocidad de una reacción al reducir la energía de activación de la reacción (sección 13.9). Sin embargo, un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa en la misma magnitud, como se muestra en la figura 13.20. Se puede concluir que la presencia de un catalizador no modifica la constante de equilibrio, y tampoco desplaza la posición de un sistema en equilibrio. Si un catalizador se añade a una mezcla de reacción que no está en equilibrio, sólo provocará que la mezcla alcance más rápido el equilibrio. La misma mezcla en equilibrio se obtendría sin el catalizador, pero habría que esperar más tiempo.

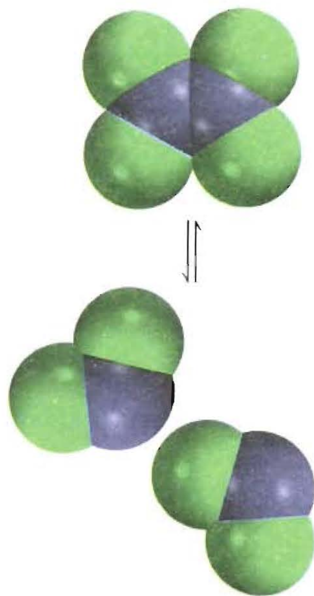


FIGURA 14.9 *(Izquierda) el calentamiento favorece la reacción que forma el ion $CoCl_4^{2-}$. (Derecha) el enfriamiento favorece la reacción que forma el ion $Co(H_2O)_6^{2+}$ de color rosa.*

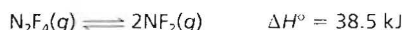
Resumen de los factores que pueden modificar la posición del equilibrio

Hasta aquí, se han analizado cuatro maneras en las que se puede alterar un sistema de reacción en equilibrio. Es importante recordar que, de las cuatro, *sólo el cambio de temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio.* Los cambios en concentración, presión y volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio en la mezcla de reacción, pero no modifican la constante de equilibrio, en tanto que la temperatura no cambie. Un catalizador puede acelerar el proceso, pero no tiene efecto sobre la constante de equilibrio o sobre las concentraciones en equilibrio de las especies reactivas. En las secciones de La química en acción de este capítulo, se describen dos procesos que ilustran los efectos producidos al cambiar las condiciones de los procesos en equilibrio.

Los efectos de los cambios en la temperatura, concentración y presión, así como la adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio se tratan en el siguiente ejemplo.



Ejemplo 14.13 Considere el siguiente proceso en equilibrio entre el tetrafluoruro de dinitrógeno (N_2F_4) y el difluoruro de nitrógeno (NF_2):



$$N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 38.5 \text{ kJ}$$

Prediga los cambios en el equilibrio si *a*) la mezcla de reacción se calienta a volumen constante; *b*) el gas NF_2 se retira de la mezcla de reacción a temperatura y volumen constantes; *c*) se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante; y *d*) un gas inerte, como el helio, se agrega a la mezcla de reacción a volumen y temperatura constantes.

Razonamiento y solución *a*) Debido a que la reacción directa es endotérmica, un aumento en la temperatura favorece la formación de NF_2. Por tanto, la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[NF_2]^2}{[N_2F_4]}$$

aumentará con el incremento de la temperatura.

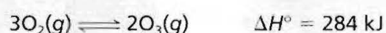
b) La tensión aquí es la remoción del gas NF_2. Para contrarrestarla, se descompone más N_2F_4 para formar NF_2. Sin embargo, la constante de equilibrio K_c permanece inalterada.

c) Una disminución de la presión (que se acompaña de un incremento en el volumen del gas) favorece que se formen más moléculas de gas, esto es, la reacción directa. En consecuencia, se formará más gas NF_2 y la constante de equilibrio permanecerá igual.

d) Agregar helio a la mezcla en equilibrio a volumen constante no desplazará el equilibrio.

Problemas similares: 14.55, 14.56.

Ejercicio Considere el equilibrio entre el oxígeno molecular y el ozono:



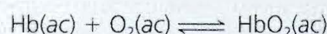
$$3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 284 \text{ kJ}$$

¿Qué efecto tendría *a*) aumentar la presión del sistema disminuyendo el volumen, *b*) aumentar la presión agregando O_2 al sistema, *c*) disminuir la temperatura y *d*) añadir un catalizador?

La vida en las grandes altitudes y la producción de hemoglobina

En el cuerpo humano, es necesario mantener innumerables equilibrios químicos para asegurar su bienestar fisiológico. Si las condiciones ambientales cambian, el cuerpo se debe adaptar para mantener un funcionamiento adecuado. Las consecuencias de un cambio repentino de altitud ejemplifican este hecho. Volar desde San Francisco, que está al nivel del mar, a la ciudad de México, donde la elevación es de 2.3 km (1.4 millas), o escalar una montaña de 3 km en dos días puede provocar dolor de cabeza, náusea, fatiga extrema y otras molestias. Todos estos efectos son síntomas de hipoxia, es decir, una deficiencia en la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos corporales. En casos severos, la víctima puede caer en estado de coma e incluso morir si no se le trata en forma adecuada. Sin embargo, una persona que vive a gran altura durante semanas o meses, se recupera en forma gradual de la enfermedad de las alturas y se adapta al bajo contenido de oxígeno en la atmósfera, de tal manera que puede funcionar normalmente.

La combinación de oxígeno con la molécula de hemoglobina (Hb), que transporta el oxígeno a través de la sangre, es una reacción compleja, pero para los fines de este ensayo se puede representar mediante una ecuación simplificada:

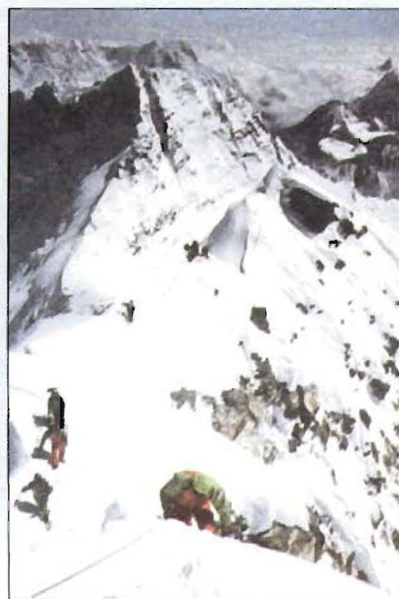


$$\mathrm{Hb}(ac) + \mathrm{O_2}(ac) \rightleftharpoons \mathrm{HbO_2}(ac)$$

donde HbO_2 es la oxihemoglobina, el complejo de hemoglobina y oxígeno que es el que en realidad lleva el oxígeno a los tejidos. La constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[\mathrm{HbO_2}]}{[\mathrm{Hb}][\mathrm{O_2}]}$$

A una altitud de 3 km, la presión parcial del oxígeno es de sólo 0.14 atm, comparada con 0.2 atm al nivel del mar. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una disminución en la concentración de oxígeno desplazará el equilibrio de la ecuación anterior hacia la izquierda. Este cambio reduce el aporte de oxihemoglobina a los tejidos y provoca hipoxia. Si se le da el tiempo suficiente, el organismo supera este problema formando más moléculas de hemoglobina y el equilibrio volverá a desplazarse gradualmente a favor de la formación de oxihemoglobina. El aumento en la producción de hemoglobina que satisfaga las necesidades fundamentales del organismo tarda de dos a tres semanas, y es probable que se requiera de varios años para regresar a la capacidad plena. Se ha demostrado que los residentes de las zonas de gran altura tienen niveles altos de hemoglobina en la sangre; ¡a veces hasta 50% más que las personas que viven a nivel del mar!



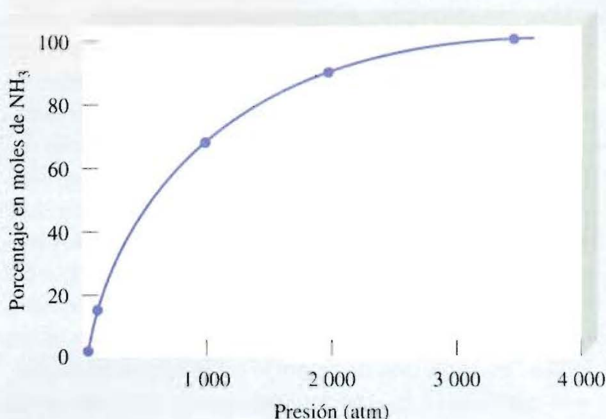
Los escaladores de montañas necesitan varias semanas o incluso meses para aclimatarse antes de escalar la cima de una montaña como el Everest.

La química en acción

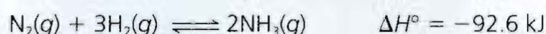
El proceso Haber

Conocer los factores que alteran el equilibrio químico tiene un gran valor práctico en los procesos industriales, como el de la síntesis de amoniaco. El proceso Haber para sintetizar este compuesto, a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares, utiliza un catalizador heterogéneo para acelerar la reacción (véase la página 544). A continuación se analiza la reacción en equilibrio para la síntesis de amoniaco con el fin de determinar qué factores se pudieran manipular para aumentar el rendimiento.

Suponga que, como un destacado químico industrial a principios del siglo XXI, se le pide que diseñe un procedimiento eficiente para sintetizar amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. Su objetivo principal es obtener un alto rendimiento de producto a un bajo costo de producción. El primer paso es examinar con cuidado la ecuación balanceada para la producción de amoniaco:



Porcentaje en moles de NH_3 en función de la presión total de los gases a 425°C.



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92.6 \text{ kJ}$$

Se le ocurren dos ideas: en *primer* lugar, dado que 1 mol de N_2 reacciona con 3 moles de H_2 para producir 2 moles de NH_3 en el equilibrio, el rendimiento de NH_3 será mayor si la reacción se lleva a cabo en condiciones de presiones elevadas. Efectivamente, éste es el caso, como se muestra en el gráfico de porcentaje de moles de NH_3 en función de la presión total del sistema de reacción. En *segundo* lugar, la naturaleza exotérmica de la reacción directa indica que la constante de equilibrio de la reacción disminuirá con el aumento en la temperatura. Por tanto, para obtener el máximo rendimiento de NH_3, la reacción deberá efectuarse a la temperatura más baja posible. El gráfico de la página 591 muestra que el rendimiento de amoniaco es mayor con la disminución de la temperatura. Una operación a baja temperatura (por ejemplo 220 K o –53°C) también es deseable por otras razones. El punto de ebullición del NH_3 es de –33.5°C, de manera que en cuanto se forme rápidamente se condensará a la forma líquida, y como tal, es más fácil separarlo del sistema de

Ecuaciones clave

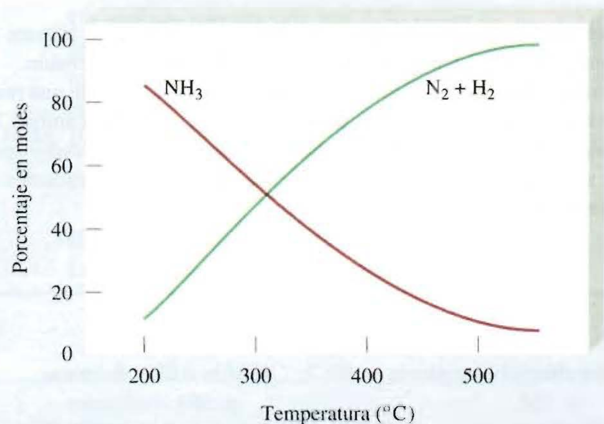
- $K = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ (14.2) Ley de acción de masas. Expresión general de la constante de equilibrio.
- $K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$ (14.5) Relación entre K_P y K_c.
- $K_c = K'_c K''_c$ (14.9) La constante de equilibrio de la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

Resumen de hechos y de conceptos

1. El equilibrio dinámico entre fases se denomina equilibrio físico. El equilibrio químico es un proceso reversible en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, y las concentraciones de los reactivos y productos no cambian con el tiempo.
2. Para la reacción química general



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$



Composición (en porcentaje de moles) de $H_2 + N_2$ y NH_3 en el equilibrio (para cierta mezcla inicial) en función de la temperatura.

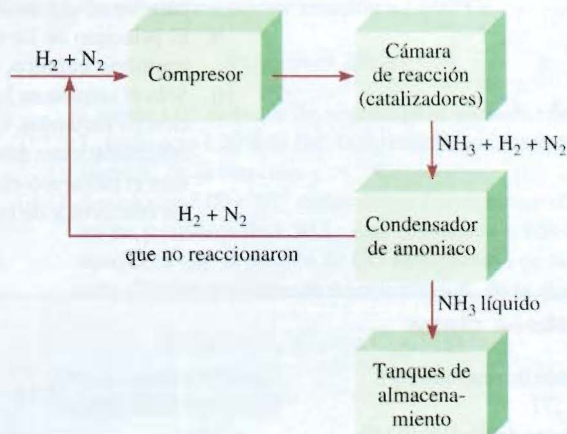


Diagrama esquemático del proceso Haber para la síntesis de amoniaco. El calor generado en la reacción se utiliza para calentar los gases de entrada.

reacción (a esta temperatura el H_2 y el N_2 siguen siendo gases). Por consiguiente, la reacción neta se desplazaría a la derecha, tal como se desea.

Por tanto, esto es lo que se podría concluir en teoría. A continuación, se comparan sus recomendaciones con las condiciones presentes en una planta industrial. Las presiones de operación típicas son de 500 a 1 000 atm, de modo que usted está en lo correcto al sugerir presiones elevadas. Además, en el proceso industrial, el NH_3 nunca alcanza su valor de equilibrio porque constantemente es removido de la mezcla de reacción en un proceso de operación continuo. Este diseño tiene sentido, tal como usted lo anticipó. La única discrepancia es que la operación por lo general se lleva a cabo a 500°C. La operación a esta temperatura tan alta es costosa y el rendimiento de NH_3 es bajo. Sin embargo, lo que justifica esta elección es que la *velocidad* de producción de NH_3 aumenta con el incremento de temperatura. Es preferible una producción comercial más rápida de NH_3, aunque ello signifique menor rendimiento y un mayor costo de operación. Por esta razón, la combinación de condiciones de presión y temperatura elevadas, junto con un catalizador adecuado, es la forma más eficiente de producir amoniaco a gran escala.

las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio (en moles por litro) se relacionan por medio de la expresión de la constante de equilibrio [ecuación (14.2)].

3. La constante de equilibrio para los gases, K_p, expresa la relación de las presiones parciales de equilibrio (en atm).
4. Un proceso de equilibrio químico es homogéneo cuando todos los reactivos y productos están en la misma fase. Si estas especies no están en la misma fase, el equilibrio es heterogéneo. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros y disolventes son constantes y no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio de una reacción.
5. Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio de la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.
6. El valor de K depende de la forma en que está balanceada la ecuación química, y la constante de equilibrio para la reacción inversa de una reacción particular es el inverso de la constante de equilibrio de dicha reacción.
7. La constante de equilibrio es la relación entre las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa.

8. El cociente de reacción Q tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero se aplica a una reacción que puede no estar en equilibrio. Si $Q > K$, la reacción procederá de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio. Si $Q < K$, la reacción procederá de izquierda a derecha para lograr el equilibrio.
9. El principio de Le Châtelier establece que si se aplica una tensión externa a un sistema en equilibrio químico, el sistema se ajustará para contrarrestar parcialmente dicha tensión.
10. Sólo el cambio en la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio de una reacción en particular. Los cambios en la concentración, presión o volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos. La adición de un catalizador apresura el momento en el que se alcanza el equilibrio pero no modifica las concentraciones de los reactivos y de los productos en el equilibrio.

Palabras clave

Cociente de reacción (Q), p. 577
Constante de equilibrio (K), p. 564
Equilibrio físico, p. 562
Equilibrio heterogéneo, p. 569
Equilibrio homogéneo, p. 565
Equilibrio químico, p. 562
Ley de acción de masas, p. 564
Principio de Le Châtelier, p. 582

Preguntas y problemas

El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

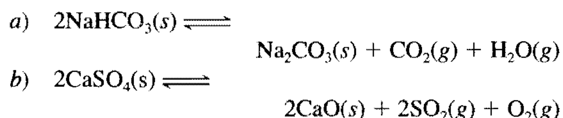
Preguntas de repaso

14.1 Defina el equilibrio. Proporcione dos ejemplos de un equilibrio dinámico.
14.2 Explique la diferencia entre equilibrio físico y equilibrio químico. Proporcione dos ejemplos de cada uno.
14.3 ¿Cuál es la ley de acción de masas?
14.4 Describa brevemente la importancia del equilibrio en el estudio de las reacciones químicas.

Expresiones de la constante de equilibrio

Preguntas de repaso

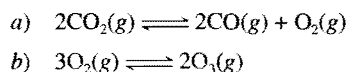
14.5 Defina el equilibrio homogéneo y el equilibrio heterogéneo. Proporcione dos ejemplos de cada uno.
14.6 ¿Qué representan los símbolos K_c y K_P?
14.7 Escriba las expresiones para las constantes de equilibrio K_P de las siguientes reacciones de descomposición térmica:



a) $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

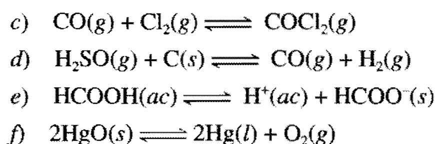
b) $2CaSO_4(s) \rightleftharpoons 2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g)$

14.8 Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c (y K_P, si es el caso), en cada uno de los siguientes procesos.



a) $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$

b) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$



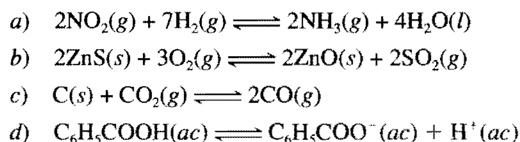
c) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$

d) $H_2SO(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

e) $HCOOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCOO^-(s)$

f) $2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(l) + O_2(g)$

14.9 Anote las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c (y K_P, si es el caso), para las siguientes reacciones:



a) $2NO_2(g) + 7H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 4H_2O(l)$

b) $2ZnS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$

c) $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

d) $C_6H_5COOH(ac) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(ac) + H^+(ac)$

14.10 Escriba la ecuación que relaciona a K_c y K_P y defina todos los términos.
14.11 ¿Cuál es la regla para escribir la constante de equilibrio para la reacción global en la que participan dos o más reacciones?
14.12 Proporcione un ejemplo de una reacción de equilibrios múltiples.

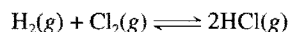
Problemas

14.13 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción



$$2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$$

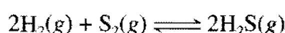
es 4.17×10^{-34} a 25°C. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción



$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

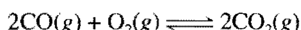
a la misma temperatura?

14.14 Considere los siguientes procesos en equilibrio a 700°C:


$$2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$$

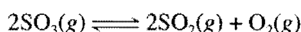
Un análisis muestra que hay 2.50 moles de H_2, 1.35×10^{-5} moles de S_2, y 8.70 moles de H_2S contenidos en un matraz de 12.0 L. Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.15 ¿Cuál es el valor de K_P a 1 273°C para la reacción


$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

si K_c es 2.24×10^{22} a la misma temperatura?

14.16 La constante de equilibrio K_p para la reacción


$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

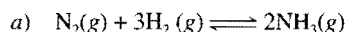
es 1.8×10^{-5} a 350°C. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

14.17 Considere la siguiente reacción


$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

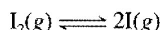
Si las presiones parciales de equilibrio de N_2, O_2 y NO son 0.15 atm, 0.33 atm y 0.050 atm, respectivamente, a 2 200°C, ¿cuál es el valor de K_P?

14.18 Un matraz de reacción contiene NH_3, N_2 e H_2 en equilibrio a cierta temperatura. Las concentraciones en el equilibrio son $[NH_3] = 0.25\ M$, $[N_2] = 0.11\ M$ y $[H_2] = 1.91\ M$. Calcule la constante de equilibrio, K_c, para la síntesis de amoniaco si la reacción se representa como

a) 
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

b) 
$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

14.19 La constante de equilibrio K_c para la reacción


$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

es 3.8×10^{-5} a 727°C. Encuentre K_c y K_p para el equilibrio


$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

a la misma temperatura.

14.20 En el equilibrio, la presión de la mezcla de reacción


$$CaCO_3(g) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

es 0.105 atm a 350°C. Calcule K_P y K_c para esta reacción.

14.21 La constante de equilibrio K_P para la reacción


$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

es 1.05 a 250°C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 a presiones de 0.177 atm, 0.223 atm y 0.111 atm, respectivamente, a 250°C. Cuando la mezcla llegue al equilibrio a esa temperatura, ¿cuáles presiones habrán disminuido y cuáles habrán aumentado? Explique su respuesta.

14.22 El carbamato de amonio, $NH_4CO_2NH_2$, se descompone según la reacción:


$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g)\ 1\ CO_2(g)$$

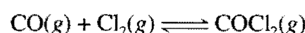
Comenzando únicamente con el sólido, se encuentra que a 40°C la presión total del gas (NH_3 y CO_2) es 0.363 atm. Calcule la constante de equilibrio K_p.

14.23 Considere la siguiente reacción a 1 600°C:

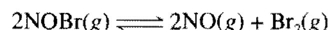

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

Cuando 1.05 moles de Br_2 se colocan en un matraz de 0.980 L, se disocia 1.20% de Br_2. Determine la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.24 Se colocan 3.00×10^{-2} moles de gas fosgeno puro ($COCl_2$) en un recipiente de 1.50 L; éste se calienta a 800 K y se encuentra que la presión de CO en equilibrio es de 0.497 atm. Calcule la constante de equilibrio K_p de la reacción


$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

14.25 Considere el equilibrio


$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

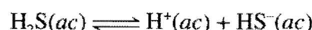
Si el bromuro de nitrosilo, NOBr, se disocia en 34% a 25°C y la presión total es 0.25 atm, determine K_P y K_c para la disociación a esta temperatura.

14.26 En un reactor de 1.50 L a 400°C inicialmente había 2.50 moles de NOCl. Una vez que se alcanza el equilibrio, se encuentra que se disocia el 28.0% de NOCl:


$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.27 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido sulfhídrico a 25°C:


$$H_2S(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HS^-(ac) \qquad K'_c = 9.5 \times 10^{-8}$$


$$HS^2(ac) \rightleftharpoons H^1(ac) + S^{22}(ac) \qquad K''_c = 1.0 \times 10^{-19}$$

Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a la misma temperatura:

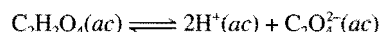

$$H_2S(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + S^{2-}(ac)$$

14.28 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido oxálico a 25°C:

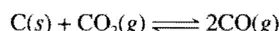

$$C_2H_2O_4(ac) \rightleftharpoons N^+(ac) + C_2HO_4^-(ac) \qquad K'_c = 6.5 \times 10^{-2}$$

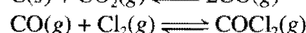

$$C_2HO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \qquad K''_c = 6.1 \times 10^{-5}$$

Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a la misma temperatura:


$$C_2H_2O_4(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac)$$

14.29 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio a 1 123 K:


$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K'_P = 1.3 \times 10^{14}$$

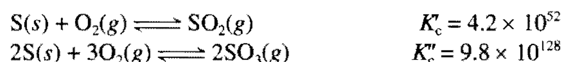

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K''_P = 6.0 \times 10^{-3}$$

Escriba las expresiones de la constante de equilibrio K_P y calcule la constante de equilibrio a 1 123 K para



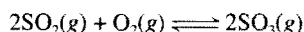
$$C(s) + CO_2(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 2COCl_2(g)$$

14.30 A cierta temperatura se tienen las siguientes reacciones con sus constantes respectivas:



$$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K'_c = 4.2 \times 10^{52}$$
$$2S(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K''_c = 9.8 \times 10^{128}$$

Calcule la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción a la misma temperatura:



$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Relación entre la cinética química y el equilibrio químico

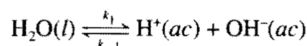
Preguntas de repaso

14.31 Explique a qué se debe que la constante de equilibrio dependa de la temperatura, tomando como base la constante de velocidad de reacción.

14.32 Explique por qué las reacciones que tienen valores grandes de constante de equilibrio, como la que origina el herrumbre (Fe_2O_3), pueden ser muy lentas.

Problemas

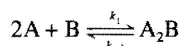
14.33 El agua es un electrólito muy débil que experimenta la siguiente ionización (llamada autoionización):



$$H_2O(l) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+(ac) + OH^-(ac)$$

a) Si $k_1 = 2.4 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ y $k_{-1} = 1.3 \times 10^{11}/M \cdot s$, calcule la constante de equilibrio K, donde $K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$. *b)* Encuentre los productos $[H^+][OH^-]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$.

14.34 Considere la siguiente reacción que se lleva a cabo en un solo paso elemental:



$$2A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2B$$

Si la constante de equilibrio K_c es 12.6 a cierta temperatura y si $k_r = 5.1 \times 10^{-2}\ s^{-1}$, calcule el valor de k_f.

¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

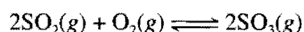
Preguntas de repaso

14.35 Defina el cociente de reacción. ¿En qué se distingue de la constante de equilibrio?

14.36 Describa las etapas del cálculo de concentraciones de las especies reactivas en una reacción en equilibrio.

Problemas

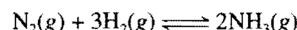
14.37 La constante de equilibrio K_P de la reacción



$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

es 5.60×10^4 a 350°C. Las presiones iniciales de SO_2 y O_2 en una mezcla a esta temperatura son 0.350 atm y 0.762 atm, respectivamente. Cuando la mezcla se equilibra, ¿la presión total es menor o mayor que la suma de las presiones iniciales (1.112 atm)?

14.38 Para la síntesis de amoniaco



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

la constante de equilibrio K_c a 375°C es 1.2. Empezando con $[H_2]_0 = 0.76\ M$, $[N_2]_0 = 0.60\ M$ y $[NH_3]_0 = 0.48\ M$, ¿para cuáles gases habrá aumentado la concentración y en cuáles habrá disminuido cuando la mezcla alcanza el equilibrio?

14.39 Para la reacción



$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

a 700°C, $K_c = 0.534$. Calcule el número de moles de H_2 que están presentes en el equilibrio si se calienta una mezcla de 0.300 moles de CO y 0.300 moles de H_2O a 700°C, en un recipiente de 10.0 L.

14.40 Una muestra de gas NO_2 puro se descompone a 1 000 K:



$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO_3(g) + O_2(g)$$

La constante de equilibrio K_P es 158. Un análisis muestra que la presión parcial de O_2 es 0.25 atm en el equilibrio. Determine la presión de NO y NO_2 en la mezcla.

14.41 La constante de equilibrio K_c para la reacción



$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

es 2.18×10^6 a 730°C. Comenzando con 3.20 moles de HBr en un recipiente de reacción de 12.0 L, calcule las concentraciones de H_2, Br_2 y HBr en el equilibrio.

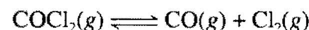
14.42 La disociación del yodo molecular en átomos de yodo se representa como



$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

A 1 000 K, la constante de equilibrio K_c para la reacción es 3.80×10^{-5}. Suponga que se inicia con 0.0456 moles de I_2 en un matraz de 2.30 L a 1 000 K. ¿Cuáles son las concentraciones de los gases en el equilibrio?

14.43 La constante de equilibrio K_c para la descomposición de fosgeno, $COCl_2$, es 4.63×10^{-3} a 527°C:



$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Calcule la presión parcial en el equilibrio de todos los componentes, comenzando con fosgeno puro a 0.760 atm.

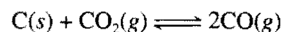
14.44 Considere el siguiente proceso en equilibrio a 686°C:



$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas son: $[CO] = 0.050\ M$, $[H_2] = 0.045\ M$, $[CO_2] = 0.086\ M$, y $[H_2O] = 0.040\ M$. *a)* Calcule K_c para la reacción a 686 °C. *b)* Si se añadiera CO_2 para aumentar su concentración a 0.50 mol/L, ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez que se hubiera restablecido el equilibrio?

14.45 Considere el siguiente proceso de equilibrio heterogéneo:



$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

A 700°C, la presión total del sistema es de 4.50 atm. Si la constante de equilibrio K_P es 1.52, calcule las presiones parciales de CO_2 y CO en el equilibrio.

14.46 La constante de equilibrio K_c para la reacción



$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

es 4.2 a 1 650°C. Inicialmente se inyectan 0.80 moles de H_2 y 0.80 moles de CO_2 en un matraz de 5.0 L. Determine la concentración de cada especie en el equilibrio.

Factores que alteran el equilibrio

Preguntas de repaso

14.47 Explique el principio de Le Châtelier. ¿De qué manera ayuda este principio para obtener el máximo rendimiento de las reacciones?

14.48 Utilice el principio de Le Châtelier para explicar por qué aumenta la presión de vapor de equilibrio de un líquido al aumentar la temperatura.

14.49 Enumere cuatro factores que pueden cambiar la posición de equilibrio. Sólo uno de estos factores es capaz de modificar el valor de la constante de equilibrio. ¿Cuál es?

14.50 ¿La adición de un catalizador tiene algún efecto en la posición de un equilibrio?

Problemas

14.51 Considere el siguiente sistema en equilibrio en el que participan SO_2, Cl_2 y SO_2Cl_2 (dicloruro de sulfurilo):



$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$$

Haga una predicción acerca de cómo cambiaría la posición de equilibrio si *a*) se añadiera gas Cl_2 al sistema; *b*) se retirara SO_2Cl_2 del sistema; *c*) se eliminara SO_2 del sistema. Suponga que la temperatura permanece constante.

14.52 Al calentar bicarbonato de sodio sólido en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

¿Qué le pasaría a la posición de equilibrio si *a*) algo de CO_2 se retirara del sistema; *b*) algo de Na_2CO_3 sólido se agregara al sistema; *c*) algo de $NaHCO_3$ sólido se retirara del sistema? La temperatura permanece constante.

14.53 Considere los siguientes sistemas en equilibrio

a) $A \rightleftharpoons 2B$ — $\Delta H° = 20.0$ kJ
b) $A + B \rightleftharpoons C$ — $\Delta H° = -5.4$ kJ
c) $A \rightleftharpoons B$ — $\Delta H° = 0.0$ kJ

Pronostique los cambios que experimentarían las constantes de equilibrio K_c para cada caso si se elevara la temperatura del sistema de reacción.

14.54 ¿Qué efecto tiene el aumento de presión en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio? La temperatura se mantiene constante y, en cada caso, los reactivos están en un cilindro al que se le ajusta un émbolo móvil.

a) $A(s) \rightleftharpoons 2B(s)$
b) $2A(l) \rightleftharpoons B(l)$
c) $A(s) \rightleftharpoons B(g)$
d) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$
e) $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$

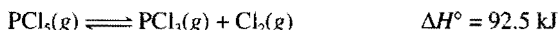
14.55 Considere el equilibrio



$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

¿Qué efecto tendría en la posición de equilibrio *a*) un incremento de la presión total del sistema mediante la disminución de su volumen; *b*) la adición de I_2 a la mezcla de reacción; y *c*) una disminución en la temperatura?

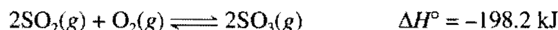
14.56 Considere el siguiente proceso de equilibrio:



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H° = 92.5 \text{ kJ}$$

Pronostique la dirección en que se desplaza el equilibrio cuando *a*) la temperatura se eleva; *b*) se agrega más cloro gaseoso a la mezcla de reacción; *c*) se retira algo de PCl_3 de la mezcla; *d*) la presión del gas se incrementa; *e*) se agrega un catalizador a la mezcla de reacción.

14.57 Considere la reacción



$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta H° = -198.2 \text{ kJ}$$

Señale los cambios que habría en las concentraciones de SO_2, O_2 y SO_3 en el equilibrio si *a*) se aumentara la temperatura; *b*) se aumentara la presión; *c*) se aumentara el SO_2; *d*) se agregara un catalizador; *e*) se añadiera helio a volumen constante.

14.58 En la reacción no catalizada



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

las presiones de los gases en el equilibrio son $P_{N_2O_4} = 0.377$ atm y $P_{NO_2} = 1.56$ atm a 100°C. ¿Qué le pasaría a estas presiones si se agregara un catalizador a la mezcla?

14.59 Considere la reacción en fase gaseosa



$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

Pronostique el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio *a*) a presión constante, y *b*) a volumen constante.

14.60 Considere la siguiente reacción en equilibrio en un recipiente cerrado:



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

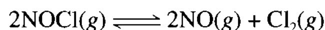
¿Qué pasaría si en la mezcla *a*) se aumentara el volumen; *b*) se agregara algo de CaO; *c*) se quitara algo de $CaCO_3$; *d*) se agregara algo de CO_2; *e*) se añadieran unas gotas de disolución de NaOH; *f*) se añadieran unas gotas de una disolución de HCl (ignore la reacción entre el CO_2 y el agua); *g*) se aumentara la temperatura?

Problemas complementarios

14.61 Considere el enunciado: "La constante de equilibrio de una mezcla de reacción de NH_4Cl sólido y NH_3 y HCl gaseosos es 0.316". Mencione tres datos importantes que faltan en este enunciado.

14.62 Una muestra de gas cloruro de nitrosilo (NOCl) puro se calienta a 240°C en un recipiente de 1.00 L. La presión

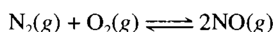
total en el equilibrio es de 1.00 atm, y la presión del NOCl es de 0.64 atm.



$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

a) Encuentre las presiones parciales de NO y Cl_2 en el sistema. *b*) Calcule la constante de equilibrio K_P.

14.63 La constante de equilibrio (K_P) para la reacción que forma el contaminante del aire óxido nítrico, (NO), en un motor de automóvil es de 2.9×10^{-11} a 530°C:



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

a) Determine la presión parcial de NO en estas condiciones si las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son 3.0 atm y 0.012 atm, respectivamente. *b*) Repita el cálculo para las condiciones atmosféricas, donde las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son 0.78 atm y 0.21 atm y la temperatura es de 25°C. (La K_P de la reacción es 4.0×10^{-31} a esta temperatura.) *c*) ¿La formación de NO es endotérmica o exotérmica? *d*) ¿Qué fenómeno natural promueve la formación de NO? ¿Por qué?

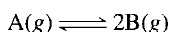
14.64 El bicarbonato de sodio (polvo de hornear) experimenta la siguiente descomposición térmica:



$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

¿Se obtendría más CO_2 y H_2O al agregar más bicarbonato de sodio a la mezcla de reacción en *a*) un recipiente cerrado o *b*) en uno abierto?

14.65 Considere la siguiente reacción en equilibrio:

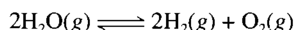


$$A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$$

Con los siguientes datos, calcule la constante de equilibrio (tanto K_P como K_c) para cada temperatura. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

Temperatura (°C)	[A]	[B]
200	0.0125	0.843
300	0.171	0.764
400	0.250	0.724

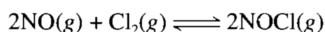
14.66 La constante de equilibrio K_p de la reacción



$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

es 2×10^{-42} a 25°C. *a*) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a la misma temperatura? *b*) El pequeño valor de K_P (y de K_c) indica que la reacción más favorable es la que forma moléculas de agua. Explique por qué, a pesar de esto, es posible tener inalterada una mezcla de hidrógeno y oxígeno gaseosos a temperatura ambiente.

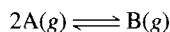
14.67 Considere el siguiente sistema de reacción



$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

¿Qué combinación de presión y temperatura daría el máximo rendimiento de cloruro de nitrosilo (NOCl)? [*Sugerencia*: ΔH_f°(NOCl) = 51.7 kJ/mol. También se necesita consultar el apéndice 3.]

14.68 A una temperatura determinada y una presión total de 1.2 atm, las presiones parciales de una mezcla en equilibrio



$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

son $P_A = 0.60$ atm y $P_B = 0.60$ atm. *a*) Calcule K_P para la reacción a esta temperatura. *b*) Si la presión total aumentara a 1.5 atm, ¿cuáles serían las presiones parciales de A y B en equilibrio?

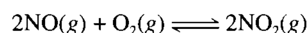
14.69 La descomposición de sulfuro de hidrógeno y amonio



$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

es un proceso endotérmico. Una muestra de 6.1589 g del sólido se coloca en un recipiente al vacío de 4.000 L a exactamente 24°C. Después de que el equilibrio se ha establecido, la presión total en el interior es 0.709 atm, y queda algo de NH_4HS sólido en el recipiente. *a*) ¿Cuál es la magnitud de K_P para la reacción? *b*) ¿Qué porcentaje del sólido se ha descompuesto? *c*) Si el volumen del recipiente fuera el doble a temperatura constante, ¿qué pasaría con la cantidad de sólido del recipiente?

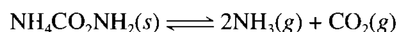
14.70 Considere la reacción



$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A 430°C, una mezcla en equilibrio contiene 0.020 moles O_2, 0.040 moles de NO y 0.96 moles de NO_2. Calcule la K_P de la reacción si la presión total es 0.20 atm.

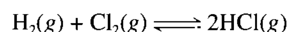
14.71 Cuando se calienta, el carbamato de amonio se descompone del siguiente modo:



$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

A determinada temperatura, la presión del sistema en equilibrio es 0.318 atm. Calcule la K_P de la reacción.

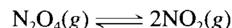
14.72 Una mezcla de 0.47 moles de H_2 y 3.59 moles de HCl se calienta a 2 800°C. Calcule las presiones parciales en equilibrio de H_2, Cl_2 y HCl si la presión total es 2.00 atm. La magnitud de K_P para la reacción



$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

es de 193 a 2 800°C.

14.73 Considere la reacción entre NO_2 y N_2O_4 en un recipiente cerrado:

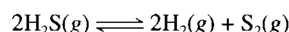


$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Al comienzo de la reacción existe 1 mol de N_2O_4. En el equilibrio, α moles de N_2O_4 se han disociado en NO_2. *a*) Desarrolle una expresión para K_P en términos de α y P, la presión total. *b*) ¿En qué forma ayuda la expresión formulada en el inciso *a*) para predecir el desplazamiento en el equilibrio por el incremento de P? ¿Esta predicción es congruente con el principio de Le Châtelier?

14.74 Un mol de N_2 y tres moles de H_2 se colocan en un matraz a 375°C. Calcule la presión total del sistema en el equilibrio si la fracción molar de NH_3 es 0.21. La K_P de la reacción es 4.31×10^{-4}.

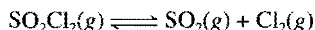
14.75 La constante de equilibrio (K_c) de la reacción



$$2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$$

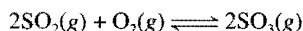
es 2.25×10^{-4} a 1 130°C. Si $[H_2S] = 4.84 \times 10^{-3}$ *M* y $[H_2] = 1.50 \times 10^{-3}$ *M*, calcule $[S_2]$.

14.76 En un matraz de 2.00 L se depositaron 6.75 g de SO_2Cl_2. A una temperatura de 648 K se encuentran presentes 0.0345 moles de SO_2. Calcule la magnitud de K_c para la reacción



$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

14.77 El proceso que forma SO_3 a partir de SO_2 y O_2 es un paso intermedio en la producción industrial de ácido sulfúrico, y también es responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La constante de equilibrio K_P de la reacción



$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

es 0.13 a 830°C. Al inicio de un experimento se tenían 2.00 moles de SO_2 y 2.00 moles de O_2 en un matraz. ¿Cuál debe ser la presión total de equilibrio con el fin de tener un rendimiento de SO_3 del 80%?

14.78 Considere la disociación del yodo:



$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Una muestra de 1.00 g de I_2 se calienta a 1 200°C en un matraz de 500 mL. La presión total en el equilibrio es 1.51 atm. Determine la K_P de la reacción. [*Sugerencia*: utilice el resultado obtenido en el problema 14.73 *a*). El grado de disociación α se puede obtener de la relación de la presión observada sobre la calculada, suponiendo que no existe disociación.]

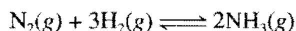
14.79 Los cascarones de huevo están constituidos principalmente de carbonato de calcio ($CaCO_3$) formado por la reacción



$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$

Los iones carbonato los aporta el dióxido de carbono producido en el metabolismo. Explique por qué los cascarones de huevo son más delgados en el verano, cuando la velocidad de respiración de los pollos es mayor. Sugiera un remedio para esta situación.

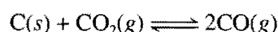
14.80 La constante de equilibrio K_P de la siguiente reacción es 4.31×10^{-4} a 375°C:



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

En un experimento, un estudiante comienza con 0.862 atm de N_2 y 0.373 atm de H_2 en un recipiente de volumen constante a 375°C. Calcule las presiones parciales de todas las especies cuando se haya alcanzado el equilibrio.

14.81 Una cantidad de 0.20 moles de dióxido de carbono se calentó a cierta temperatura con un exceso de grafito en un recipiente cerrado hasta que se alcanzó el siguiente equilibrio:



$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

En estas condiciones, la masa molar promedio de los gases fue 35 g/mol. *a*) Calcule las fracciones molares de CO y CO_2. *b*) ¿Cuál es la magnitud de K_P si la presión total es 11 atm? (*Sugerencia*: la masa molar promedio es la suma del producto de la fracción molar de cada gas por su masa molar.)

14.82 Cuando la glucosa (azúcar de maíz) y la fructosa (azúcar de la fruta) se disuelven en agua, se establece el siguiente equilibrio

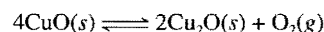


$$\text{fructosa} \rightleftharpoons \text{glucosa}$$

Un químico preparó una disolución 0.244 *M* de fructosa a 25°C y descubrió que en el equilibrio la concentración había disminuido a 0.113 *M*. *a*) Determine la constante de equilibrio de la reacción. *b*) ¿Qué porcentaje de fructosa se transformó en glucosa en el equilibrio?

14.83 A temperatura ambiente, el yodo sólido está en equilibrio con su vapor a través de los procesos de sublimación y deposición (véase la página 452). Describa cómo usaría el yodo radiactivo, ya sea en forma sólida o de vapor, para demostrar que entre estas dos fases existe un equilibrio dinámico.

14.84 A 1 024°C, la presión del gas oxígeno originado por la descomposición del óxido de cobre(II), CuO, es 0.49 atm:



$$4CuO(s) \rightleftharpoons 2Cu_2O(s) + O_2(g)$$

a) ¿Cuál es la magnitud de K_P de la reacción? *b*) Calcule la fracción de CuO que se descompone cuando se depositan 0.16 moles de este compuesto en un matraz de 2.0 L a 1 024°C. *c*) ¿Cuál sería la fracción si se utilizara una muestra de 1.0 moles de CuO? *d*) ¿Cuál es la cantidad mínima de CuO (en moles) necesaria para que se alcance el equilibrio?

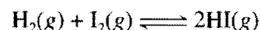
14.85 Una mezcla que contenía 3.9 moles de NO y 0.88 moles de CO_2 se hizo reaccionar en un matraz a determinada temperatura de acuerdo con la ecuación



$$NO(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + CO(g)$$

Se encontró que en el equilibrio estaban presentes 0.11 moles de CO_2. Encuentre la constante de equilibrio K_c de esta reacción.

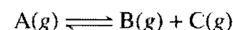
14.86 La constante de equilibrio K_c de la reacción



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

es 54.3 a 430°C. Al comienzo de la reacción existen 0.714 moles de H_2, 0.984 moles de I_2 y 0.886 moles de HI en un reactor de 2.40 L. Calcule las concentraciones de los gases en el equilibrio.

14.87 Cuando un compuesto gaseoso A se calienta, se disocia según la reacción



$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

En un experimento, se calentó el compuesto A a cierta temperatura hasta que su presión de equilibrio alcanzó 0.14*P*, donde *P* es la presión total. Calcule la constante de equilibrio K_P de esta reacción.

14.88 Cuando un gas se calentó bajo condiciones atmosféricas, su color se hizo más intenso. Al calentar el gas por arriba de 150°C el color se hizo más tenue, y a 550°C, prácticamente no se detectó color. Sin embargo, a 550°C, el color se restableció parcialmente al aumentar la presión del sistema. ¿Cuál de las especies siguientes se ajusta mejor a la descripción anterior? Justifique su respuesta. *a*) Una mez-

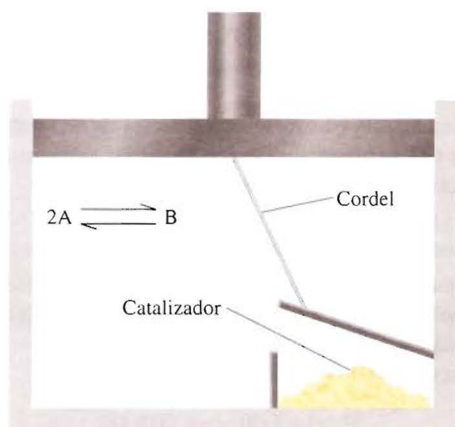
cla de hidrógeno y bromo, *b*) bromo puro, *c*) una mezcla de dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno. (*Sugerencia:* el bromo tiene un color rojizo y el dióxido de nitrógeno es un gas café. Los demás gases son incoloros.)

14.89 En este capítulo se mencionó que un catalizador no modifica la posición de equilibrio porque acelera la velocidad de las reacciones directa e inversa en la misma magnitud. Para probar este principio, considere una situación en la que se establece un equilibrio del tipo

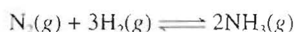


$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

dentro de un cilindro que tiene acoplado un émbolo sin peso. El émbolo está unido, por medio de un cordel, a la cubierta de una caja que contiene un catalizador. Cuando el émbolo sube (expandiendo el contenido contra la presión atmosférica), la cubierta se levanta y el catalizador queda expuesto a los gases. Cuando el émbolo desciende, la caja se cierra. Suponga que el catalizador acelera la reacción directa ($2A \longrightarrow B$) pero no modifica el proceso inverso ($B \longrightarrow 2A$). Describa qué pasaría si el catalizador se expusiera repentinamente al sistema en equilibrio que se muestra en seguida. ¿Este experimento "ideal" lo convence de que no puede existir este tipo de catalizador?



14.90 La constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción es 1.2 a 375°C.



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

a) ¿Cuál es la magnitud de K_P para esta reacción?
b) ¿Cuál es la magnitud de la constante de equilibrio K_c para $2NH3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$
c) ¿Cuál es la magnitud de K_c para $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$?
d) ¿Cuáles son las magnitudes de K_P para las reacciones descritas en *b*) y *c*)?

14.91 Una ampolleta de vidrio sellada contiene una mezcla de gases NO_2 y N_2O_4. Describa qué pasaría con las siguientes propiedades de los gases cuando la ampolleta se calienta desde 20°C hasta 40°C: *a*) color, *b*) presión, *c*) masa molar promedio, *d*) grado de disociación (de N_2O_4 a NO_2), *e*) densidad. Suponga que el volumen permanece inalterado. (*Sugerencia*: el NO_2 es un gas café; el N_2O_4 es incoloro.)

14.92 A 20°C, la presión de vapor del agua es 0.0231 atm. Determine K_P y K_c para el proceso



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

14.93 El sodio metálico se obtiene en la industria por electrólisis de cloruro de sodio fundido. La reacción en el cátodo es $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$. Se podría esperar que el potasio metálico pudiera prepararse por electrólisis de cloruro de potasio fundido. Sin embargo, el potasio metálico es soluble en el cloruro de potasio fundido y, por tanto, no es fácil recuperarlo. Además, el potasio se evapora fácilmente a la temperatura de operación, lo cual crea condiciones riesgosas. Por esta razón, el potasio se prepara por destilación de cloruro de potasio fundido en presencia de vapor de sodio a 892°C:



$$Na(g) + KCl(l) \rightleftharpoons NaCl(l) + K(g)$$

En vista de que el potasio es un agente reductor más fuerte que el sodio, explique por qué funciona este método. (Los puntos de ebullición del sodio y del potasio son 892°C y 770°C, respectivamente.)

14.94 En la fase gaseosa, el dióxido de nitrógeno es en realidad una mezcla de dióxido de nitrógeno (NO_2) y tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Si la densidad de dicha mezcla es 2.3 g/L a 74°C y 1.3 atm, calcule las presiones parciales de los gases y la K_P de la disociación del N_2O_4.

14.95 Alrededor del 75% del hidrógeno para uso industrial es producido por un proceso de *vapor reformado*. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas denominadas reformado primario y secundario. En la primera, se calienta una mezcla de vapor de agua y metano a 800°C y unas 30 atm sobre un catalizador de níquel para generar hidrógeno y monóxido de carbono:



$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$$
$$\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ}$$

La etapa secundaria se lleva a cabo a unos 1 000°C, en presencia de aire, para convertir el metano sobrante en hidrógeno:



$$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g)$$
$$\Delta H^\circ = 35.7 \text{ kJ}$$

a) ¿Qué condiciones de temperatura y presión podrían favorecer la formación de los productos en las etapas primaria y secundaria? *b*) La constante de equilibrio K_c para la etapa primaria es 18 a 800°C. i) Calcule la K_P de la reacción. ii) Si al principio, la presión parcial del metano y del vapor de agua fuera de 15 atm, ¿cuáles serían las presiones de todos los gases en el equilibrio?

14.96 La fotosíntesis se puede representar por la reacción



$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$$
$$\Delta H^\circ = 2\,801 \text{ kJ}$$

Explique cómo alterarían el equilibrio los siguientes cambios: *a*) la presión parcial de CO_2 se aumenta, *b*) el O_2 se elimina de la mezcla, *c*) la $C_6H_{12}O_6$ (glucosa) se elimina

de la mezcla, *d*) se agrega más agua, *e*) se agrega un catalizador, *f*) se reduce la temperatura.

14.97 Considere la descomposición del cloruro de amonio a una determinada temperatura:

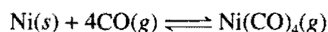


$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

Calcule la constante de equilibrio K_P si la presión total es 2.2 atm a esa temperatura.

14.98 A 25°C, las presiones parciales de equilibrio de NO_2 y N_2O_4 son 0.15 y 0.20 atm, respectivamente. Si el volumen se duplica a temperatura constante, calcule las presiones parciales de los gases cuando se establece un nuevo equilibrio.

14.99 En 1899, el químico alemán Ludwig Mond desarrolló un proceso para purificar níquel convirtiéndolo al compuesto volátil tetracarbonilonı́quel(0) [$Ni(CO)_4$] (p.e. = 42.2°C):



$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

a) Describa cómo se podría separar el níquel de sus impurezas sólidas. *b*) ¿Cómo recuperaría el níquel? [el ΔH_f° para el $Ni(CO)_4$ es −602.9 kJ/mol.]

14.100 Considere la reacción en equilibrio descrita en el problema 14.21. En un matraz al vacío de 0.500 L se depositan 2.50 g de PCl_5 y se calienta a 250°C. *a*) Determine la presión del PCl_5, suponiendo que no se disocia. *b*) Calcule la presión parcial de PCl_5 en el equilibrio. *c*) ¿Cuál es la presión total en el equilibrio? *d*) ¿Cuál es el grado de disociación del PCl_5? (El grado de disociación está dado por la fracción de PCl_5 que se disocia.)

14.101 Considere el sistema en equilibrio $3A \rightleftharpoons B$. Describa los cambios en las concentraciones de A y B en el tiempo para las siguientes situaciones: *a*) al principio sólo está presente A; *b*) al principio sólo está presente B, *c*) al principio sólo están presentes A y B (A en mayor concentración). En cada caso, suponga que la concentración de B es mayor que la de A en el equilibrio.

14.102 La presión de vapor del mercurio es 0.0020 mmHg a 26°C. *a*) Determine K_c y K_P para el proceso $Hg(l) \rightleftharpoons Hg(g)$. *b*) Un químico rompe un termómetro y derrama el mercurio en el piso de un laboratorio que mide 6.1 m de longitud, 5.3 m de ancho y 3.1 m de alto. Calcule la masa de mercurio (en gramos) que se evapora en el equilibrio, así como la concentración de vapor de mercurio en mg/m^3. ¿Esta concentración excede el límite de seguridad de 0.05 mg/m^3? (Ignore el volumen del mobiliario y de los demás objetos del laboratorio.)

14.103 A 25°C, una mezcla de los gases NO_2 y N_2O_4 está en equilibrio en un cilindro con un émbolo móvil. Las concentraciones son $[NO_2] = 0.0475\,M$ y $[N_2O_4] = 0.487\,M$. El volumen de la mezcla gaseosa se reduce a la mitad empujando hacia abajo el émbolo a una temperatura constante. Calcule las concentraciones de los gases cuando el equilibrio es restablecido. ¿El color se volverá más oscuro o más claro después del cambio? [*Sugerencia*: K_c para la disociación de N_2O_4 es 4.63×10^{-3}. El $N_2O_4(g)$ es incoloro y el $NO_2\,(g)$ es de color café.]

Respuestas a los ejercicios

14.1 $K_c = \dfrac{[NO_2]^4[O_2]}{[N_2O_5]^2}$; $K_P = \dfrac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2}$ **14.2** 2.2×10^2

14.3 347 atm **14.4** 1.2

14.5 $K_c = \dfrac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$; $K_P = \dfrac{P_{Ni(CO)_4}}{P^4_{CO}}$

14.6 $K_P = 0.0702$; $K_c = 1.20 \times 10^{-4}$

14.7 *a*) $K_a = \dfrac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$ *b*) $K_b = \dfrac{[O_3]^{\frac{2}{3}}}{[O_2]}$; $K_a = K_b^3$

14.8 De derecha a izquierda. **14.9** $[HI] = 0.031\,M$, $[H_2] = 4.3 \times 10^{-3}\,M$, $[I_2] = 4.3 \times 10^{-3}\,M$ **14.10** $[Br_2] = 0.065\,M$, $[Br] = 8.4 \times 10^{-3}\,M$ **14.11** $Q_p = 4.0 \times 10^5$; la reacción neta se desplazará de derecha a izquierda. **14.12** De izquierda a derecha. **14.13** El equilibrio se desplazará de *a*) izquierda a derecha, *b*) de izquierda a derecha y *c*) de derecha a izquierda. *d*) Un catalizador no tiene efecto sobre el equilibrio.

CAPÍTULO 15

Ácidos y bases



Cuando se disuelve en agua una tableta de Alka-Seltzer se desprende dióxido de carbono gaseoso.

Introducción

Algunos de los procesos más importantes de los sistemas químicos y biológicos son reacciones ácido-base en disolución acuosa. En este capítulo, el primero de los dos que se relacionan con las propiedades de los ácidos y las bases, se estudian algunas definiciones de ácidos y bases, la escala de pH, la ionización de ácidos débiles y bases débiles y la relación entre la fuerza de los ácidos y la estructura molecular. También se analizan los óxidos que pueden actuar como ácidos o bases.

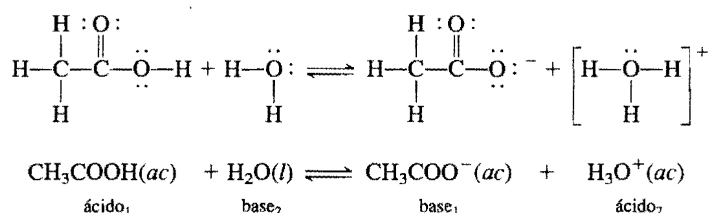
15.1 Ácidos y bases de Brønsted

En el capítulo 4 se definió un ácido de Brønsted como una sustancia capaz de donar un protón, y una base de Brønsted como una sustancia que puede aceptar un protón. En general estas definiciones son adecuadas para analizar las propiedades y las reacciones de los ácidos y las bases.

Conjugado significa "unidos al mismo tiempo".

Una extensión de la definición de Brønsted de ácidos y bases es el concepto de ***par conjugado ácido-base***, que se define como *un ácido y su base conjugada o como una base y su ácido conjugado*. La base conjugada de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un protón. A la inversa, un ácido conjugado resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted.

Todo ácido de Brønsted tiene una base conjugada y toda base de Brønsted tiene un ácido conjugado. Por ejemplo, el ion cloruro (Cl^-) es la base conjugada que se forma a partir del ácido HCl, y H_2O es la base conjugada del ácido H_3O^+ (ion hidronio). Del mismo modo, la ionización del ácido acético se representa como

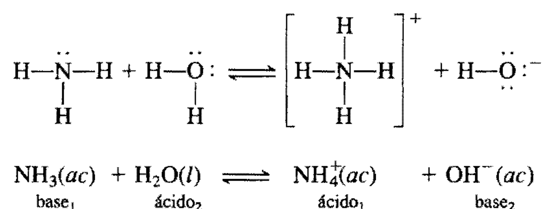


$$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H_3O^+(ac)$$
$$\text{ácido}_1 \quad \text{base}_2 \quad \text{base}_1 \quad \text{ácido}_2$$

La fórmula de una base conjugada siempre tiene un átomo de hidrógeno menos y una carga negativa más (o una carga positiva menos) que la fórmula del ácido correspondiente.

Los subíndices 1 y 2 identifican los dos pares conjugados ácido-base. Así, el ion acetato (CH_3COO^-) es la base conjugada de CH_3COOH. Tanto la ionización del HCl (véase la sección 4.3) como la ionización del CH_3COOH son ejemplos de reacciones ácido-base de Brønsted.

La definición de Brønsted también permite clasificar el amoniaco como una base, debido a su capacidad para aceptar un protón:



$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$\text{base}_1 \quad \text{ácido}_2 \quad \text{ácido}_1 \quad \text{base}_2$$

En este caso, NH_4^+ es el ácido conjugado de la base NH_3, y el ion hidróxido OH^- es la base conjugada del ácido H_2O. Observe que el átomo de la base de Brønsted que acepta un ion H^+ debe tener un par de electrones libre.

En el ejemplo 15.1 se identifican los pares conjugados en una reacción ácido-base.

Ejemplo 15.1 Identifique los pares conjugados ácido-base en la reacción entre el amoniaco y el ácido fluorhídrico en disolución acuosa



$$NH_3(ac) + HF(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + F^-(ac)$$

Razonamiento y solución El NH_3 tiene un átomo de H menos y una carga positiva menos que el NH_4^+. El F^- tiene un átomo de H menos y una carga negativa más que HF. Por tanto, los pares conjugados ácido-base son 1) NH_4^+ y NH_3 y 2) HF y F^-.

Problema similar: 15.5.

Ejercicio Identifique los pares conjugados ácido-base para la reacción



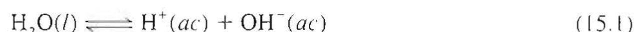
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Es posible representar al protón en disolución acuosa como H^+ o como H_3O^+. La fórmula H^+ es más práctica para cálculos que incluyen concentraciones de iones hidrógeno o constantes de equilibrio, mientras que H_3O^+ es de mayor utilidad en el estudio de las propiedades ácido-base de Brønsted.

15.2 Propiedades ácido-base del agua

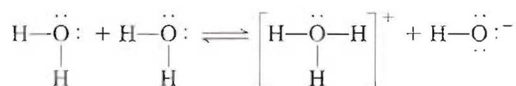
Como es bien sabido, el agua es un disolvente único. Una de sus propiedades especiales es su capacidad para actuar como un ácido o como una base. El agua se comporta como una base en reacciones con ácidos como HCl y CH_3COOH y funciona como un ácido frente a bases como el NH_3. El agua es un electrólito muy débil y, por tanto, un mal conductor de la electricidad, pero experimenta una ligera ionización:

El agua del grifo y el agua del subsuelo conducen la electricidad porque contienen muchos iones disueltos.



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac) \qquad (15.1)$$

En ocasiones, a esta reacción se le conoce como *autoionización* del agua. Para describir las propiedades ácido-base del agua, según el esquema de Brønsted, la autoionización del agua se expresa como sigue (véase también la figura 15.1):



o



$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2O} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{base}_1}{OH^-}$$

Los pares conjugados ácido-base son 1) H_2O (ácido) y OH^- (base) y 2) H_3O^+ (ácido) y H_2O (base).

El producto iónico del agua

En el estudio de las reacciones ácido-base en disoluciones acuosas, la concentración del ion hidrógeno es muy importante, ya que indica la acidez o basicidad de una disolución. Con la expresión del protón H^+, en lugar de H_3O^+, puede escribirse la constante de equilibrio de la autoionización del agua (ecuación 15.1) como

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Debido a que sólo una fracción muy pequeña de moléculas de agua está ionizada, la concentración de agua $[H_2O]$ permanece prácticamente sin cambio. Por tanto

Recuerde que en agua pura, $[H_2O] = 55.5$ *M* (véase la página 566).

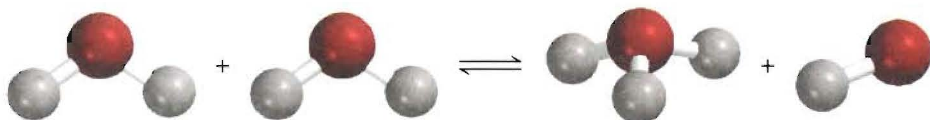


FIGURA 15.1 *Reacción entre dos moléculas de agua para formar el ion hidronio y el ion hidróxido.*

$$K_c[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-] \quad (15.2)$$

La constante de equilibrio K_w se denomina ***constante del producto iónico***, que es *el producto de las concentraciones molares de los iones H^+ y OH^- a una temperatura en particular.*

Si alguien pudiera tomar de manera aleatoria y examinar diez partículas (H_2O, H^+ u OH^-) por segundo de un litro de agua, ¡le llevaría dos años de trabajo ininterrumpido encontrar un ion H^+!

En el agua pura a 25°C las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son iguales y se encuentra que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ *M* y $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ *M*. Entonces, a partir de la ecuación (15.2), a 25°C

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Independientemente de que se trate de agua pura o de una disolución de especies disueltas, la siguiente relación *siempre* se cumple a 25°C:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Siempre que $[H^+] = [OH^-]$, se dice que la disolución acuosa es neutra. En una disolución ácida hay un exceso de iones H^+, de modo que $[H^+] > [OH^-]$. En una disolución básica hay un exceso de iones hidróxido, por lo que $[H^+] < [OH^-]$. En la práctica es posible cambiar tanto la concentración de los iones H^+ como la de los iones OH^- en disolución, pero no se puede variar ambas de forma independiente. Si se ajusta una disolución de forma que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6}$ *M*, la concentración de OH^- *debe* cambiar a

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8}\ M$$

Debe recordarse que los cálculos anteriores, así como todos los cálculos que incluyen concentraciones de disoluciones que se estudian en los capítulos 14 a 16 están sujetos a cierto error, porque en ellos se supone, de manera implícita, el comportamiento ideal. En realidad, tanto la formación de pares iónicos como diversos tipos de interacciones moleculares, pueden afectar la concentración real de las especies en disolución y, por tanto, también los valores de la constante de equilibrio. Esta situación es análoga a la relación que existe entre el comportamiento de los gases ideales y el comportamiento de los gases reales que se estudió en el capítulo 5. Dependiendo de la temperatura, el volumen, la cantidad y tipo del gas presente, la medición de la presión del gas puede diferir de la que se calcula con la ecuación de los gases ideales. De manera semejante, la concentración real o "efectiva" de un soluto tal vez no sea la que se espera tomando en cuenta la cantidad de sustancia que originalmente se encuentra disuelta en una disolución. De la misma manera que se cuenta con la ecuación de van der Waals, entre otras, para ajustar las diferencias entre la ecuación de los gases ideales y el comportamiento no ideal, es posible explicar el comportamiento no ideal de las disoluciones. Para los objetivos de este libro, es aceptable pasar por alto las desviaciones del comportamiento ideal. En la mayoría de los casos este análisis proporciona una buena explicación de los procesos químicos que en realidad tienen lugar en las disoluciones.

En el ejemplo 15.2 se muestra una aplicación de la ecuación (15.2).

Ejemplo 15.2 En cierta disolución amoniacal para limpieza doméstica, la concentración de iones OH^- es 0.0025 *M*. Calcule la concentración de los iones H^+.

Razonamiento y solución Al reordenar la ecuación (15.2) se tiene que

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12}\ M$$

Comentario Como $[H^+] < [OH^-]$, la disolución es básica, como era de esperarse de acuerdo con el análisis anterior sobre la reacción del amoniaco con el agua.

Problemas similares: 15.15, 15.16.

Ejercicio Calcule la concentración de iones OH^- en una disolución de HCl cuya concentración de iones hidrógeno es de 1.3 *M*.

15.3 El pH: una medida de la acidez

Puesto que las concentraciones de los iones H^+ y OH^- en disoluciones acuosas con frecuencia son números muy pequeños y, por tanto, es difícil trabajar con ellos. Soren Sorensen[1] propuso, en 1909, una medida más práctica denominada pH. El ***pH*** de una disolución se define como *el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno (en mol/L)*:

$$pH = -\log [H^+] \tag{15.3}$$

Hay que recordar que la ecuación (15.3) es sólo una definición establecida para tener números convenientes con los cuales trabajar. El logaritmo negativo proporciona un número positivo para el pH que, de otra manera, sería negativo debido al pequeño valor de $[H^+]$. Así, el término $[H^+]$ en la ecuación (15.3) sólo corresponde a la *parte numérica* de la expresión para la concentración del ion hidrógeno, ya que no se puede tomar el logaritmo de las unidades. Entonces, al igual que la constante de equilibrio, el pH de una disolución es una cantidad adimensional.

El pH de disoluciones concentradas de ácidos puede ser negativo. Por ejemplo, el pH de una disolución de HCl 2.0 *M* es −0.30.

Debido a que el pH sólo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas a 25°C se identifican por sus valores de pH, como sigue:

Disoluciones ácidas:	$[H^+] > 1.0 \times 10^{-7}$ *M*, pH < 7.00
Disoluciones básicas:	$[H^+] < 1.0 \times 10^{-7}$ *M*, pH > 7.00
Disoluciones neutras:	$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ *M*, pH = 7.00

Observe que el pH aumenta a medida que $[H^+]$ disminuye.

En el laboratorio, el pH de una disolución se mide con un potenciómetro (figura 15.2). En la tabla 15.1 se muestran los valores de pH de algunos fluidos comunes. Como se observa, el pH de los fluidos corporales varía mucho, en virtud de su localización y de



FIGURA 15.2 *Un potenciómetro se utiliza en el laboratorio para determinar el pH de una disolución. Aunque muchos potenciómetros tienen escalas con valores que van desde 1 hasta 14, los valores de pH en ocasiones son menores que 1 o mayores que 14.*

[1]Soren Peer Lauritz Sorensen (1868-1939). Bioquímico danés. Sorensen originalmente escribió el símbolo como p_H y denominó a p como "el exponente del ion hidrógeno" (*Wasserstoffionexponent*); es la letra inicial de *Potenz* (alemán), *puissance* (francés) y *power* (inglés). Actualmente se acostumbra escribir el símbolo como pH.

Tabla 15.1 Valores de pH de algunos fluidos comunes

Muestra	Valor de pH
Jugo gástrico en el estómago	1.0-2.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	3.0
Jugo de toronja	3.2
Jugo de naranja	3.5
Orina	4.8-7.5
Agua expuesta al aire*	5.5
Saliva	6.4-6.9
Leche	6.5
Agua pura	7.0
Sangre	7.35-7.45
Lágrimas	7.4
Leche de magnesia	10.6
Limpiador doméstico con amoniaco	11.5

**El agua expuesta al aire durante un largo tiempo absorbe CO_2 de la atmósfera para formar ácido carbónico H_2CO_3.*

su función. El bajo pH (alta acidez) de los jugos gástricos facilita la digestión, en tanto el pH más alto de la sangre es necesario para el transporte del oxígeno. Estas acciones que dependen del pH se ejemplifican en la sección La química en acción de este capítulo y del siguiente.

Con el logaritmo negativo de la concentración de iones hidróxido de una disolución se obtiene una escala de pOH, análoga a la del pH. Así, se define el pOH como

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \qquad (15.4)$$

Ahora, al considerar otra vez la constante del producto iónico del agua a 25°C:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Al tomar el logaritmo negativo en ambos lados, se obtiene

$$-(\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14.00$$

A partir de las definiciones de pH y de pOH, se obtiene

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00 \qquad (15.5)$$

La ecuación (15.5) constituye otra forma de expresar la relación entre la concentración de iones H^+ y la concentración de iones OH^-.

En los siguientes ejemplos se muestran cálculos que incluyen el pH.

Ejemplo 15.3 La concentración de iones H^+ en una botella de un vino de mesa fue de 3.2×10^{-4} *M* inmediatamente después de haberla destapado. Sólo se consumió la mitad del vino. Se encontró que la otra mitad, después de haber permanecido expuesta al aire durante un mes, tuvo una concentración de iones hidrógeno igual a 1.0×10^{-3} *M*. Calcule el pH del vino en estas dos circunstancias.

Razonamiento y solución Cuando la botella se abrió por primera vez, $[H^+] = 3.2 \times 10^{-4}$ *M*, valor que se sustituye en la ecuación (15.3).

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ &= -\log (3.2 \times 10^{-4}) = 3.49\end{aligned}$$

En la segunda ocasión, $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ *M*, de forma que

$$\text{pH} = -\log (1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

En cada caso, el pH tiene sólo dos cifras significativas. Las dos cifras a la derecha del punto decimal en 3.49 indican que hay dos cifras significativas en el número original (véase el apéndice 4).

Problemas similares: 15.17, 15.18.

Comentario El aumento de la concentración de iones hidrógeno (o la disminución del pH) se debe, en gran medida, al resultado de la conversión de parte del alcohol (etanol) en ácido acético, una reacción que se realiza en presencia de oxígeno molecular.

Ejercicio de práctica El ácido nítrico (HNO_3) se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. Calcule el pH de una disolución de HNO_3 cuya concentración de iones hidrógeno es 0.76 *M*.

Ejemplo 15.4 El pH del agua de lluvia, recolectada en cierta zona del noreste de Estados Unidos durante cierto día, fue de 4.82. Calcule la concentración de iones H^+ del agua de lluvia.

Razonamiento y solución A partir de la ecuación (15.3)

$$4.82 = -\log [H^+]$$

Al tomar el antilogaritmo en ambos lados de esta ecuación (véase el apéndice 4) se tiene

$$1.5 \times 10^{-5}\, M = [H^+]$$

Comentario Debido a que el pH está entre 4 y 5, se espera que $[H^+]$ se encuentre entre 1×10^{-4} *M* y 1×10^{-5} *M*. Por tanto, la respuesta resulta razonable.

Problema similar: 15.19.

Ejercicio El pH de un jugo de naranja fue de 3.33. Calcule la concentración de iones H^+.

Ejemplo 15.5 En una disolución de NaOH, $[OH^-]$ es 2.9×10^{-4} *M*. Calcule el pH de la disolución.

Razonamiento y solución Con la ecuación (15.4):

$$\begin{aligned} pOH &= -\log [OH^-] \\ &= -\log (2.9 \times 10^{-4}) \\ &= 3.54 \end{aligned}$$

Ahora, mediante la ecuación (15.5):

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14.00 \\ pH &= 14.00 - pOH \\ &= 14.00 - 3.54 = 10.46 \end{aligned}$$

Comentario Como alternativa es recomendable utilizar la ecuación (15.2) para calcular $[H^+]$ y, a continuación, el pH. Inténtelo.

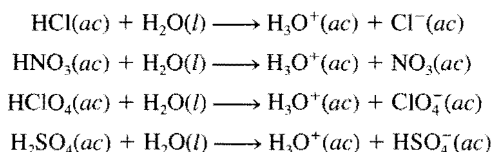
Problema similar: 15.18.

Ejercicio La concentración de iones OH^- de una muestra sanguínea es 2.5×10^{-7} *M*. ¿Cuál es el pH de la sangre?

15.4 Fuerza de los ácidos y las bases

Los ***ácidos fuertes*** *son electrólitos fuertes* que, para fines prácticos, *se supone que se ionizan completamente en el agua* (figura 15.3). La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico ($HClO_4$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4):

En realidad no se conoce ningún ácido que esté completamente ionizado en agua.



$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$HNO_3(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$$
$$HClO_4(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + ClO_4^-(ac)$$
$$H_2SO_4(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + HSO_4^-(ac)$$

Observe que H_2SO_4 es un ácido diprótico; aquí sólo se muestra el primer estado de ionización. En el equilibrio, las disoluciones de los ácidos fuertes carecen de moléculas sin ionizar.

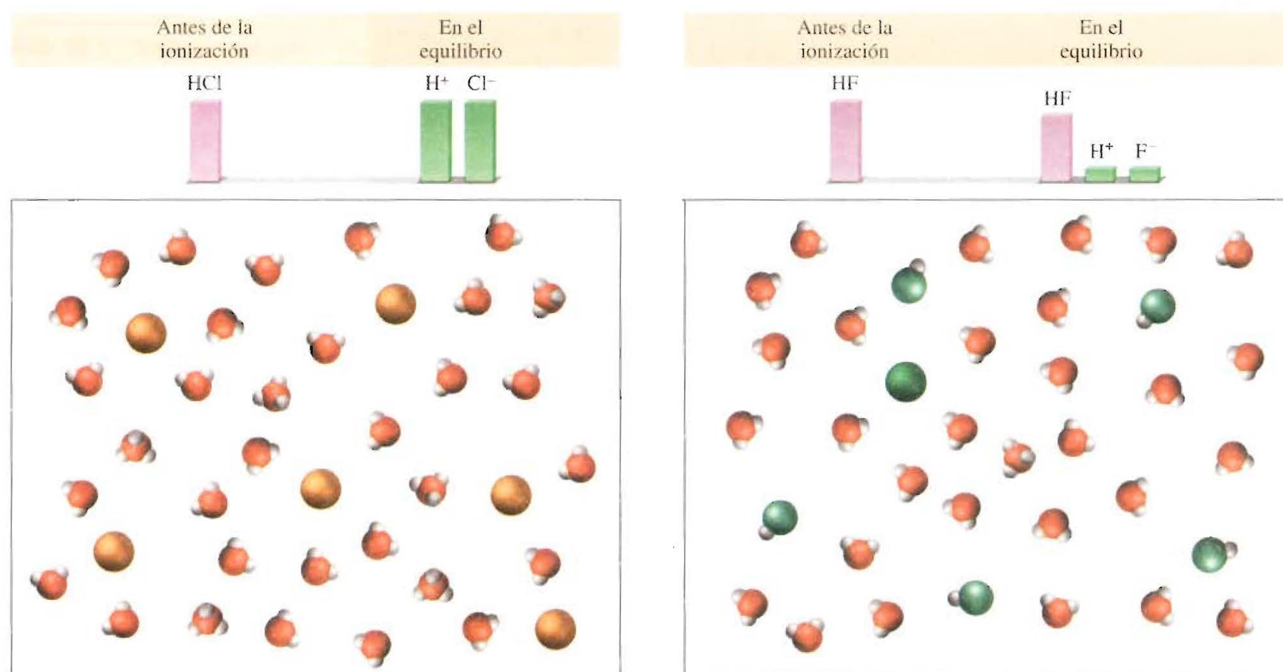
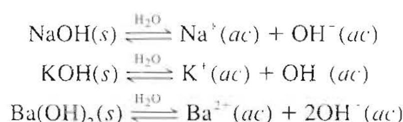




FIGURA 15.3 *Grado de ionización de un ácido fuerte, como el HCl (a la izquierda) y de un ácido débil, como el HF (a la derecha). Al inicio hay 6 moléculas de HCl y 6 moléculas de HF presentes. Se supone que el ácido fuerte está completamente disociado en disolución. El protón se encuentra en disolución como ion hidronio (H_3O^+).*

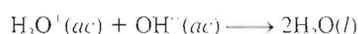
La mayoría de los ácidos son ***ácidos débiles***, los cuales *se ionizan, sólo en forma limitada, en el agua.* En el equilibrio, las disoluciones acuosas de los ácidos débiles contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones H_3O^+ y la base conjugada. Como ejemplos de ácidos débiles están el ácido fluorhídrico (HF), el ácido acético (CH_3COOH) y el ion amonio (NH_4^+). La ionización limitada de los ácidos débiles está relacionada con su constante de equilibrio de ionización, la cual se estudiará en la siguiente sección.

Al igual que los ácidos fuertes, las ***bases fuertes*** *son electrólitos fuertes que se ionizan completamente en agua.* Los hidróxidos de los metales alcalinos y los de algunos metales alcalinotérreos son bases fuertes. [Todos los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles en agua. En el caso de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, el $Be(OH)_2$ y el $Mg(OH)_2$ son insolubles; $Ca(OH)_2$ y $Sr(OH)_2$ son ligeramente solubles, y el $Ba(OH)_2$ es soluble.] Algunos ejemplos de bases fuertes son:



$$NaOH(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$KOH(s) \xrightleftharpoons{H_2O} K^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$Ba(OH)_2(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

En sentido estricto, los hidróxidos de estos metales no son bases de Brønsted porque son incapaces de aceptar un protón. Sin embargo, el ion hidróxido (OH^-), que se forma cuando se ionizan, *es* una base de Brønsted porque puede aceptar un protón:



$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

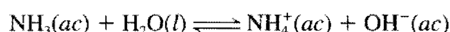
Tabla 15.2 Fuerza relativa de pares conjugados ácido-base

	Ácido	Base conjugada
Ácidos fuertes	$HClO_4$ (ácido perclórico)	ClO_4^- (ion perclorato)
Ácidos fuertes	HI (ácido yodhídrico)	I^- (ion yoduro)
Ácidos fuertes	HBr (ácido bromhídrico)	Br^- (ion bromuro)
Ácidos fuertes	HCl (ácido clorhídrico)	Cl^- (ion cloruro)
Ácidos fuertes	H_2SO_4 (ácido sulfúrico)	HSO_4^- (ion hidrógeno sulfato)
Ácidos fuertes	HNO_3 (ácido nítrico)	NO_3^- (ion nitrato)
	H_3O^+ (ion hidronio)	H_2O (agua)
Ácidos débiles	HSO_4^- (ion hidrógeno sulfato)	SO_4^{2-} (ion sulfato)
Ácidos débiles	HF (ácido fluorhídrico)	F^- (ion fluoruro)
Ácidos débiles	HNO_2 (ácido nitroso)	NO_2^- (ion nitrito)
Ácidos débiles	HCOOH (ácido fórmico)	$HCOO^-$ (ion formiato)
Ácidos débiles	CH_3COOH (ácido acético)	CH_3COO^- (ion acetato)
Ácidos débiles	NH_4^+ (ion amonio)	NH_3 (amoniaco)
Ácidos débiles	HCN (ácido cianhídrico)	CN^- (ion cianuro)
Ácidos débiles	H_2O (agua)	OH^- (ion hidróxido)
Ácidos débiles	NH_3 (amoniaco)	NH_2^- (ion amiduro)

↑ Aumento de la fuerza ácida (de abajo hacia arriba) — Aumento de la fuerza básica ↓ (de arriba hacia abajo)

Entonces, cuando se dice que el NaOH o cualquier otro hidróxido metálico es una base, en realidad se hace referencia a la especie OH^- que se deriva del hidróxido.

Las ***bases débiles***, al igual que los ácidos débiles, *son electrólitos débiles*. El amoniaco es una base débil. En agua se ioniza en forma limitada:

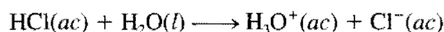


$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

Observe que el NH_3 no se ioniza como un ácido porque no se desdobla para formar iones de manera semejante a como lo hace el HCl.

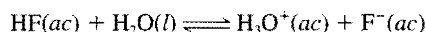
En la tabla 15.2 se muestran algunos pares conjugados ácido-base importantes, en orden de sus fuerzas relativas. Los pares conjugados ácido-base tienen las siguientes propiedades:

- Si un ácido es fuerte, la fuerza de su base conjugada no puede medirse. Así, el ion Cl^-, que es la base conjugada del HCl, un ácido fuerte, es una base muy débil.
- El H_3O^+ es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Los ácidos más fuertes que el H_3O^+ reaccionan con el agua para producir H_3O^+ y sus bases conjugadas correspondientes. Así, el HCl, que es un ácido más fuerte que el H_3O^+, reacciona completamente con el agua para formar H_3O^+ y Cl^-:



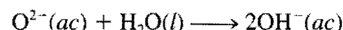
$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

  Los ácidos más débiles que el H_3O^+ reaccionan con el agua en una proporción mucho menor, para formar H_3O^+ y sus bases conjugadas correspondientes. Por ejemplo, el siguiente equilibrio, en principio, queda desplazado hacia la izquierda:



$$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

- El ion OH^- es la base más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Las bases más fuertes que el OH^- reaccionan con agua para producir OH^- y sus ácidos conjugados correspondientes. Por ejemplo, el ion óxido (O^{2-}), es una base más fuerte que OH^-, por lo que reacciona completamente con el agua como sigue:



$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(ac)$$

Por esta razón el ion óxido no existe en disoluciones acuosas.

En el siguiente ejemplo se muestra cómo se hacen los cálculos de pH para una disolución que contiene un ácido fuerte y para una disolución de una base fuerte.

Ejemplo 15.6 Calcule el pH de *a)* una disolución de HCl 1.0×10^{-3} *M* y *b)* una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.020 *M*.

Razonamiento y solución *a)* Debido a que el HCl es un ácido fuerte, está completamente ionizado en disolución:



$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Las concentraciones de todas las especies (HCl, H^+ y Cl^-) antes y después de la ionización, se representan como sigue:

	$HCl(ac)$	$\longrightarrow$	$H^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (*M*):	1.0×10^{-3}		0.0		0.0
Cambio (*M*):	-1.0×10^{-3}		$+1.0 \times 10^{-3}$		$+1.0 \times 10^{-3}$
Final (*M*):	0.0		1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

Un cambio positivo (+) representa un aumento y un cambio negativo (–) indica una disminución en la concentración. Entonces

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\,M$$
$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-3})$$
$$= 3.00$$

b) El $Ba(OH)_2$ es una base fuerte; cada unidad de $Ba(OH)_2$ produce dos iones OH^-:



$$Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Los cambios en las concentraciones de todas las especies se representan como sigue:

	$Ba(OH)_2(ac)$	$\longrightarrow$	$Ba^{2+}(ac)$	+	$2OH^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.020		0.00		0.00
Cambio (*M*):	−0.020		+0.020		+2(0.020)
Final (*M*):	0.00		0.020		0.040

Así

$$[OH^-] = 0.040\,M$$
$$pOH = -\log 0.040 = 1.40$$

Por tanto

$$pH = 14.00 - pOH$$
$$= 14.00 - 1.40$$
$$= 12.60$$

Comentario Observe que tanto en *a*) como en *b*) no se ha considerado la contribución de la autoionización del agua a $[H^+]$ y $[OH^-]$ porque 1.0×10^{-7} *M* es muy pequeña comparada con 1.0×10^{-3} *M* y con 0.040 *M*.

Problema similar: 15.18.

Ejercicio Calcule el pH de una disolución de $Ba(OH)_2$ 1.8×10^{-2} *M*.

Si se conocen las fuerzas relativas de dos ácidos, es posible predecir la posición del equilibrio entre uno de los ácidos y la base conjugada del otro, como en el ejemplo 15.7.

Ejemplo 15.7 Prediga la dirección de la siguiente reacción en disolución acuosa:



$$HNO_2(ac) + CN^-(ac) \rightleftharpoons HCN(ac) + NO_2^-(ac)$$

Razonamiento y solución En la tabla 15.2 se observa que el HNO_2 es un ácido más fuerte que el HCN. Entonces, el CN^- es una base más fuerte que el NO_2^-. La reacción neta procederá de izquierda a derecha, tal como está escrita, porque el HNO_2 es mejor donador de protones que el HCN (y el CN^- es un mejor receptor de protones que el NO_2^-).

Problema similar: 15.35.

Ejercicio Prediga si la constante de equilibrio para la siguiente reacción es mayor o menor que 1:



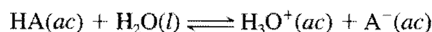
$$CH_3COOH(ac) + HCOO^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HCOOH(ac)$$

15.5 Ácidos débiles y su constante de ionización ácida



Ionización de ácidos

Como se ha visto, existen relativamente pocos ácidos fuertes. La gran mayoría de los ácidos son débiles. Considere un ácido monoprótico débil, HA. Su ionización en agua se representa como



$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

o en forma simple



$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$$

La expresión del equilibrio para esta ionización es

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

En esta ecuación todas las concentraciones son concentraciones de equilibrio.

donde K_a, la ***constante de ionización ácida***, es la *constante de equilibrio para la ionización de un ácido*. A cierta temperatura, la fuerza del ácido HA se mide cuantitativamente mediante la magnitud K_a. Cuanto mayor sea el valor de K_a, el ácido será más fuerte, es decir, mayor será la concentración de iones H^+ en el equilibrio, debido a su ionización. Sin embargo, debe recordarse que sólo los ácidos débiles tienen valores de K_a asociados con ellos.

Tabla 15.3 Constantes de ionización de algunos ácidos débiles y sus bases conjugadas a 25°C

Nombre del ácido	Fórmula	Estructura	K_a	Base conjugada	K_b
Ácido fluorhídrico	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}
Ácido nitroso	HNO_2	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	$C_9H_8O_4$	(anillo bencénico)—C(=O)—O—H; —O—C(=O)—CH_3	3.0×10^{-4}	$C_9H_7O_4^-$	3.3×10^{-11}
Ácido fórmico	HCOOH	H—C(=O)—O—H	1.7×10^{-4}	$HCOO^-$	5.9×10^{-11}
Ácido ascórbico*	$C_6H_8O_6$	H—O—C=C—OH; H—C—C=O (anillo con O); CHOH; CH_2OH	8.0×10^{-5}	$C_6H_7O_6^-$	1.3×10^{-10}
Ácido benzoico	C_6H_5COOH	(anillo bencénico)—C(=O)—O—H	6.5×10^{-5}	$C_6H_5COO^-$	1.5×10^{-10}
Ácido acético	CH_3COOH	CH_3—C(=O)—O—H	1.8×10^{-5}	CH_3COO^-	5.6×10^{-10}
Ácido cianhídrico	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN^-	2.0×10^{-5}
Fenol	C_6H_5OH	(anillo bencénico)—O—H	1.3×10^{-10}	$C_6H_5O^-$	7.7×10^{-5}

**En el ácido ascórbico el grupo hidroxilo asociado a esta constante de ionización es el que aparece en la parte de arriba, a la izquierda.*

En la tabla 15.3 se presentan los valores de K_a, a 25°C, de algunos ácidos débiles, en orden decreciente de fuerza de acidez. Aunque todos son ácidos débiles, en el grupo hay una gran variación de su fuerza. Por ejemplo, la K_a para HF (7.1×10^{-4}) es casi 1.5 millones de veces mayor que la del HCN (4.9×10^{-10}).

Por lo general, es posible calcular la concentración de iones hidrógeno o el pH de una disolución ácida en equilibrio a partir de la concentración inicial del ácido y del valor de su K_a. De manera alternativa, si se conoce el pH de una disolución de un ácido débil así como su concentración inicial, es posible determinar su K_a. El procedimiento principal para resolver estos problemas, que se relaciona con las concentraciones en el equilibrio, es el mismo que se estudió en el capítulo 14. Sin embargo, debido a que la ionización ácida representa una clase importante de equilibrio químico en disolución acuosa, se planteará un procedimiento sistemático para resolver este tipo de problemas, que también ayudará a entender la química implicada.

Suponga que se requiere calcular el pH de una disolución de HF 0.50 *M* a 25°C. La ionización del HF está dada por



$$HF(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + F^-(ac)$$

A partir de la tabla 15.3 se escribe

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

El primer paso consiste en identificar todas las especies presentes en la disolución que pueden afectar el pH. Debido a que la ionización de los ácidos débiles es pequeña, las principales especies presentes en el equilibrio son HF sin ionizar y algunos iones H^+ y F^-. Otra especie importante es H_2O, pero su pequeño valor de K_w (1.0×10^{-14}) significa que el agua no contribuye de manera importante a la concentración de iones H^+. Por tanto, a menos que se diga otra cosa, siempre se ignoran los iones producidos por la autoionización del agua. Observe que aquí no interesa conocer la concentración de los iones OH^- presentes en la disolución. La concentración de OH^- se determina a partir de la ecuación (15.2), después de haber calculado $[H^+]$.

De acuerdo con los pasos mostrados en la página 579, los cambios en las concentraciones de HF, H^+ y F^- se resumen como sigue:

	$HF(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$F^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.50		0.00		0.00
Cambio (*M*):	$-x$		$+x$		$+x$
Final (*M*):	$0.50 - x$		x		x

Las concentraciones de HF, H^+ y F^- en el equilibrio, expresadas en función de la incógnita x, se sustituyen en la expresión de la constante de ionización para obtener

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar esta expresión, se tiene

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación de segundo grado que se resuelve utilizando la fórmula para las ecuaciones de segundo grado (véase el apéndice 4). A veces conviene hacer una simplificación para obtener el valor de x. Debido a que el HF es un ácido débil y los ácidos débiles están poco ionizados, se supone que x debe ser muy pequeño en comparación con 0.50. Por tanto, se hace la siguiente aproximación

$$0.50 - x \approx 0.50$$

El signo ≈ significa "aproximadamente igual a". Una analogía para la aproximación sería un camión cargado con carbón. La pérdida de algunos trozos de carbón durante un viaje, no cambia de forma significativa la masa total del cargamento.

Ahora la expresión de la constante de ionización queda

$$\frac{x^2}{0.50 - x} \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar, se obtiene

$$x^2 = (0.50)(7.1 \times 10^{-4}) = 3.55 \times 10^{-4}$$
$$x = \sqrt{3.55 \times 10^{-4}} = 0.019M$$

Así se obtiene el valor de x sin necesidad de utilizar la ecuación de segundo grado. En el equilibrio se tiene:

$$[HF] = (0.50 - 0.019)\,M = 0.48\,M$$
$$[H^+] = 0.019\,M$$
$$[F^-] = 0.019\,M$$

y el pH de la disolución es

$$pH = -\log(0.019) = 1.72$$

¿Qué tan buena es esta aproximación? Debido a que los valores de K_a de los ácidos débiles se conocen con una exactitud de sólo ±5%, es lógico que x sea menor que el 5% de 0.50, el número al cual se le resta. En otras palabras, la aproximación es válida si la expresión siguiente es igual o menor que 5%:

$$\frac{0.019\ M}{0.50\ M} \times 100\% = 3.8\%$$

Por tanto, la aproximación que se hizo es aceptable.

Ahora considere una situación diferente. Si la concentración inicial de HF es 0.050 M y se utiliza el procedimiento anterior, se obtiene un valor para x de $6.0 \times 10^{-3}\ M$. Sin embargo, la siguiente comprobación demuestra que no es una aproximación válida porque es mayor que el 5% de 0.050 M:

$$\frac{6{:}0 \times 10^{-3}\ M}{0.050\ M} \times 100\% = 12\%$$

En este caso hay dos formas para obtener un valor aproximado de x: resolviendo la ecuación de segundo grado o aplicando el método de la aproximación sucesiva.

La ecuación de segundo grado

Se empieza por escribir la expresión de la ionización en términos de la incógnita x:

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-5} = 0$$

Esta expresión es una ecuación de segundo grado del tipo $ax^2 + bx + c = 0$. Al utilizar la fórmula de las ecuaciones de segundo grado, se escribe

$$\begin{aligned} x &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ &= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7.1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3.6 \times 10^{-5})}}{2(1)} \\ &= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm 0.012}{2} \\ &= 5.6 \times 10^{-3}\ M \quad \text{o} \quad -6.4 \times 10^{-3}\ M \end{aligned}$$

La segunda solución ($x = -6.4 \times 10^{-3}\ M$) es físicamente imposible puesto que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Al seleccionar $x = 5.6 \times 10^{-3}\ M$, es posible obtener [HF], $[H^+]$ y $[F^-]$ como sigue:

$$[HF] = (0.050 - 5.6 \times 10^{-3})\ M = 0.044\ M$$

$$[H^+] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$

$$[F^-] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$

Entonces, el pH de la disolución es

$$pH = -\log 5.6 \times 10^{-3} = 2.25$$

El método de la aproximación sucesiva

Con este método, primero se obtiene el valor de x suponiendo que $0.050 - x \approx 0.050$ como se mostró antes. A continuación, se utiliza el valor aproximado de x (6.0×10^{-3} M) para obtener un valor más exacto de la concentración de HF:

$$[\text{HF}] = (0.050 - 6.0 \times 10^{-3})\ M = 0.044\ M$$

Sustituyendo este valor de [HF] en la expresión de K_a, se escribe

$$\frac{x^2}{0.044} = 7.1 \times 10^{-4}$$
$$x = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$

Con el valor de 5.6×10^{-3} M para x, se puede volver a calcular [HF] y obtener x de nuevo. De esta manera la respuesta vuelve a ser 5.6×10^{-3} M, por lo que no es necesario continuar. En general, el método de la aproximación sucesiva se aplica hasta que el valor obtenido para x en el último paso sea igual al valor obtenido en el paso anterior. En la mayoría de los casos, no es necesario aplicar este método más de dos veces para obtener la respuesta correcta.

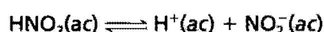
En resumen, los pasos principales para resolver problemas de ionización de ácidos débiles son:

1. Identificar las especies principales que pueden afectar el pH de la disolución. En la mayoría de los casos es posible despreciar la ionización del agua. Se omite el ion hidróxido porque su concentración se determina mediante la del ion H^+.

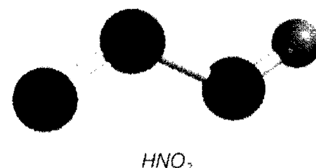
2. Expresar las concentraciones en equilibrio de dichas especies en función de la concentración inicial del ácido y una sola incógnita, x, que representa el cambio en la concentración.
3. Escribir la constante de ionización ácida (K_a) en función de las concentraciones en el equilibrio. Primero se obtiene el valor de x por el método de aproximación. Si la aproximación no es válida, para obtener x se utiliza la ecuación de segundo grado o el método de la aproximación sucesiva.
4. Después de obtener el valor de x, se calculan las concentraciones de todas las especies y el pH de la disolución.

En el ejemplo 15.8 se muestra el procedimiento anterior.

Ejemplo 15.8 Calcule el pH de una disolución de ácido nitroso (HNO_2) 0.036 M:



$$HNO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + NO_2^-(ac)$$



HNO₂

Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento indicado antes.

Paso 1: Las especies que pueden afectar el pH de la disolución son HNO_2, H^+ y la base conjugada NO_2^-. Se desprecia la contribución de $[H^+]$ debida al agua.

Paso 2: Al considerar x como la concentración de los iones H^+ y NO_2^- en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	$HNO_2(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$NO_2^-(ac)$
Inicial (M):	0.036		0.00		0.00
Cambio (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$0.036 - x$		x		x

Paso 3: A partir de la tabla 15.3, se escribe

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4.5 \times 10^{-4}$$

$$\frac{x^2}{0.036 - x} = 4.5 \times 10^{-4}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.036 - x \approx 0.036$, se obtiene

$$\frac{x^2}{0.036 - x} \approx \frac{x^2}{0.036} = 4.5 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 1.62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-3}\ M$$

Para comprobar la aproximación,

$$\frac{4.0 \times 10^{-3}\ M}{0.036\ M} \times 100\% = 11\%$$

Debido a que este valor es mayor que el 5%, la aproximación no es válida y es necesario resolver la ecuación de segundo grado, como sigue:

$$x^2 + 4.5 \times 10^{-4} x - 1.62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(1.62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3.8 \times 10^{-3}\ M \quad \text{o} \quad -4.3 \times 10^{-3}\ M$$

La segunda solución es físicamente imposible, ya que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Por tanto, la solución está dada por la raíz positiva, $x = 3.8 \times 10^{-3}\ M$.

Paso 4: En el equilibrio

$$[H^+] = 3.8 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log 3.8 \times 10^{-3}$$

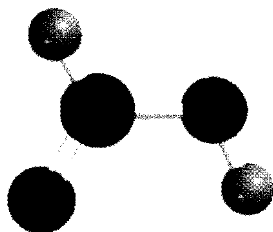
$$= 2.42$$

Comentario Se debe verificar la respuesta utilizando el método de la aproximación sucesiva. Verifíquelo.

Problema similar: 15.41.

Ejercicio ¿Cuál es el pH de una disolución de un ácido monoprótico 0.122 *M*, cuya K_a es 5.7×10^{-4}?

Una forma de determinar el valor de la K_a de un ácido consiste en medir el pH, en el equilibrio, de una disolución del ácido de concentración conocida. En el ejemplo 15.9 se aplica este método.



HCOOH

Ejemplo 15.9 El pH de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.10 *M* es 2.39. ¿Cuál es la K_a del ácido?

Razonamiento y solución Observe que 0.10 *M* se refiere a la concentración inicial del ácido y que la medida del pH corresponde a los iones H^+ en el equilibrio. No se toma en cuenta la contribución de iones H^+ del agua y se procede como sigue.

Paso 1: Las especies principales en la disolución son HCOOH, H^+ y la base conjugada $HCOO^-$.

Paso 2: Primero es necesario calcular la concentración del ion hidrógeno a partir del valor de pH

$$pH = -\log [H^+]$$
$$2.39 = -\log [H^+]$$

Tomando el antilogaritmo en ambos lados de la igualdad, se tiene

$$[H^+] = 10^{-2.39} = 4.1 \times 10^{-3}\ M$$

Al hacer un resumen de los cambios:

	HCOOH(*ac*) $\rightleftharpoons$	H^+(*ac*) +	$HCOO^-$(*ac*)
Inicial (*M*):	0.10	0.00	0.00
Cambio (*M*):	-4.1×10^{-3}	$+4.1 \times 10^{-3}$	$+4.1 \times 10^{-3}$
Equilibrio (*M*):	$(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})$	4.1×10^{-3}	4.1×10^{-3}

Observe que debido a que se conoce el pH y, por tanto, la concentración del ion H^+, se conocen también las concentraciones de HCOOH y $HCOO^-$ en el equilibrio.

Paso 3: La constante de ionización del ácido fórmico está dada por

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$
$$= \frac{(4.1 \times 10^{-3})(4.1 \times 10^{-3})}{(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})}$$
$$= 1.8 \times 10^{-4}$$

Comentario El valor de K_a difiere un poco del que aparece en la tabla 15.3 debido al procedimiento de redondeo que se utiliza en los cálculos.

Problema similar: 15.43.

Ejercicio El pH de una disolución de un ácido débil monoprótico 0.060 *M* es 3.44. Calcule la K_a del ácido.

Porcentaje de ionización

Como se ha visto, la magnitud de K_a indica la fuerza de un ácido. Otra forma de medir la fuerza de un ácido es mediante su ***porcentaje de ionización***, que se define como

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{\text{concentración del ácido ionizado en el equilibrio}}{\text{concentración inicial del ácido}} \times 100\% \qquad (15.6)$$

La fuerza de los ácidos en términos de porcentaje de ionización sólo es comparable si las concentraciones de los ácidos son iguales.

Cuanto más fuerte es un ácido, mayor será su porcentaje de ionización. Para un ácido monoprótico HA, la concentración del ácido que se ioniza es igual a la concentración de iones H^+ o a la concentración de iones A^- en el equilibrio. Por tanto, se escribe el porcentaje de ionización como

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \times 100\%$$

donde $[H^+]$ es la concentración en el equilibrio y $[HA]_0$ es la concentración inicial.

En el ejemplo 15.8 se observa que el porcentaje de ionización de una disolución de HNO_2 0.036 *M* es

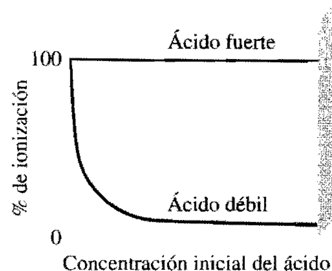


FIGURA 15.4 *Dependencia del porcentaje de ionización con la concentración inicial del ácido. Observe que a concentraciones muy bajas todos los ácidos (fuertes y débiles) están ionizados casi por completo.*

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{3.8 \times 10^{-3}\ M}{0.036\ M} \times 100\% = 1.1\%$$

Así, sólo una de cada 100 moléculas de HNO_2 está ionizada. Esto está de acuerdo con el hecho de que HNO_2 es un ácido débil.

La proporción en que se ioniza un ácido débil depende de su concentración inicial. Cuanto más diluida sea la disolución, mayor será el porcentaje de ionización (figura 15.4). En términos cualitativos, cuando se diluye un ácido, se reduce el número de partículas (iones y moléculas de ácido no ionizadas) por unidad de volumen. De acuerdo con el principio de Le Châtelier (véase la sección 14.5), para contrarrestar esta "perturbación" (es decir, la dilución), el equilibrio se desplaza desde el ácido no ionizado hacia la formación de H^+ y su base conjugada para producir más partículas (iones). La dependencia del porcentaje de ionización con la concentración inicial se ilustra mediante el caso del HF, analizado en la página 613:

HF 0.50 *M*

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{0.019\ M}{0.50\ M} \times 100\% = 3.8\%$$

HF 0.050 *M*

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{5.6 \times 10^{-3}\ M}{0.050\ M} \times 100\% = 11.2\%$$

Como se esperaba, se observa que cuanto más diluida es la disolución de HF, mayor es el porcentaje de ionización del ácido.

15.6 Bases débiles y su constante de ionización básica



Ionización de bases

La ionización de las bases débiles se analiza de la misma manera que la ionización de los ácidos débiles. Cuando el amoniaco se disuelve en agua, se produce una reacción



$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

La constante de equilibrio está dada por

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

La producción de iones hidróxido en esta *reacción de ionización básica* significa que $[OH^-] > [H^+]$ y por tanto $pH > 7$.

En comparación con la concentración total de agua, en esta reacción se consumen muy pocas moléculas de agua, por lo que $[H_2O]$ se trata como una constante. Entonces, la ***constante de ionización básica*** (K_b), que es la *constante de equilibrio para la reacción de ionización*, se escribe como

$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

La tabla 15.4 incluye algunas bases débiles comunes y sus constantes de ionización. Observe que la basicidad de todos esos compuestos se atribuye al par electrónico libre del átomo de nitrógeno. Sin embargo, la capacidad del par libre para aceptar un ion H^+, convierte a estas sustancias en bases de Brønsted.

Tabla 15.4 Constantes de ionización de algunas bases débiles y sus ácidos conjugados a 25°C

Nombre de la base	Fórmula	Estructura	K_b*	Ácido conjugado	K_a
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	$CH_3—CH_2—\ddot{N}(H)—H$	5.6×10^{-4}	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	1.8×10^{-11}
Metilamina	CH_3NH_2	$CH_3—\ddot{N}(H)—H$	4.4×10^{-4}	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	2.3×10^{-11}
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	O, H_3C, CH_3, N, C, C—H, O, CH_3	4.1×10^{-4}	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	2.4×10^{-11}
Amoniaco	NH_3	$H—\ddot{N}(H)—H$	1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Piridina	C_5H_5N	$C_5H_5\ddot{N}$ (anillo) N:	1.7×10^{-9}	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	5.9×10^{-6}
Anilina	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5—\ddot{N}(H)—H$	3.8×10^{-10}	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	2.6×10^{-5}
Urea	N_2H_4CO	$H—\ddot{N}(H)—C(=O)—\ddot{N}(H)—H$	1.5×10^{-14}	$H_2NCO\overset{+}{N}H_3$	0.67

**El átomo de nitrógeno que tiene el par de electrones libres es el responsable de la basicidad del compuesto. En el caso de la urea, la K_b puede asociarse a cualquiera de los átomos de nitrógeno.*

Para la resolución de problemas que incluyen bases débiles se sigue el mismo procedimiento que se utilizó para los ácidos débiles. La diferencia principal es que ahora se calcula primero [OH^-], en lugar de [H^+]. En el ejemplo 15.10 se aplica este procedimiento.

Ejemplo 15.10 ¿Cuál es el pH de una disolución de amoniaco 0.40 *M*?

Razonamiento y solución En este caso el procedimiento es semejante al que se utiliza para un ácido (véase el ejemplo 15.8), con la excepción de que primero se calcula la concentración de los iones OH^- y después el pH de la disolución. Se procede de acuerdo con los siguientes pasos.

Paso 1: Las especies importantes en una disolución de amoniaco son NH_3, NH_4^+ y OH^-. Como en el caso de los ácidos débiles, se desprecia la pequeña contribución a la concentración de OH^- a partir del agua.

Paso 2: Al tomar *x* como la concentración de iones NH_4^+ y OH^- en el equilibrio, en mol/L, se hace el siguiente resumen:

	$NH_3(ac) + H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+(ac)$	+	$OH^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.40		0.00		0.00
Cambio (*M*):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.40 - x$		x		x

Paso 3: En la tabla 15.4 se muestra la K_b:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{0.40 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.40 - x \approx 0.40$, se obtiene

$$\frac{x^2}{0.40 - x} \approx \frac{x^2}{0.40} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 7.2 \times 10^{-6}$$

$$x = 2.7 \times 10^{-3}\ M$$

Para comprobar la aproximación, se escribe

$$\frac{2.7 \times 10^{-3}\ M}{0.40\ M} \times 100\% = 0.68\%$$

Por tanto, la aproximación es válida.

Paso 4: En el equilibrio, $[OH^-] = 2.7 \times 10^{-3}\ M$. Entonces

$$pOH = -\log\left(2.7 \times 10^{-3}\right)$$

$$= 2.57$$

$$pH = 14.00 - 2.57$$

$$= 11.43$$

Problema similar: 15.51.

Ejercicio Calcule el pH de una disolución de metilamina 0.26 *M* (véase la tabla 15.4).

15.7 Relación entre la constante de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas

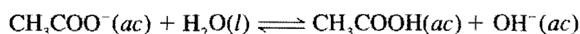
Se puede encontrar una relación importante entre la constante de ionización ácida y la constante de ionización de su base conjugada, con el ácido acético como ejemplo:



$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

La base conjugada, CH_3COO^-, suministrada por una disolución de acetato de sodio (CH_3COONa), reacciona con el agua de acuerdo con la ecuación



$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

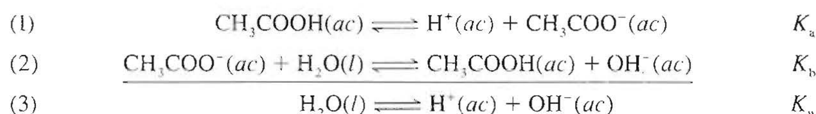
y la constante de ionización básica se escribe como

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

El producto de estas dos constantes de ionización está dado por

$$\begin{aligned} K_aK_b &= \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \\ &= [H^+][OH^-] \\ &= K_w \end{aligned}$$

Tal vez este resultado parezca extraño a primera vista, pero al sumar las dos reacciones se observa que la suma corresponde a la autoionización del agua.



(1)	$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$	K_a
(2)	$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$	K_b
(3)	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$	K_w

Este ejemplo ilustra una de las reglas de los equilibrios químicos: cuando dos reacciones se suman para dar una tercera reacción, la constante de equilibrio de la tercera reacción es el producto de las constantes de equilibrio de las dos reacciones sumadas (véase la sección 14.2). Así, para cualquier par conjugado ácido-base siempre se cumple que

$$K_aK_b = K_w \qquad (15.7)$$

Al expresar la ecuación (15.7) como

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

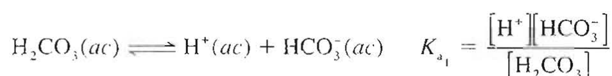
se llega a una conclusión importante: cuanto más fuerte sea un ácido (mayor K_a), su base conjugada será más débil (menor K_b), y viceversa (véase las tablas 15.3 y 15.4).

Es posible utilizar la ecuación (15.7) para calcular la K_b de la base conjugada (CH_3COO^-) del CH_3COOH como sigue. Se encuentra el valor de K_a del CH_3COOH en la tabla 15.3 y se escribe

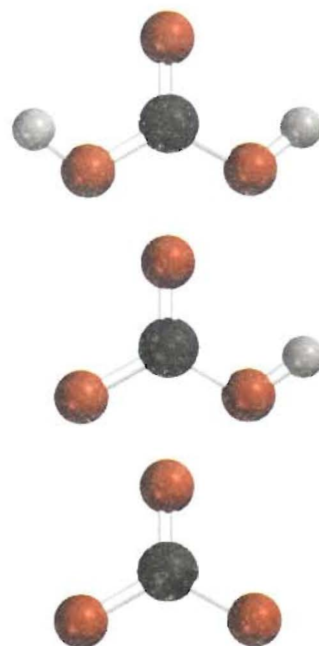
$$\begin{aligned} K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \\ &= 5.6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

15.8 Ácidos dipróticos y polipróticos

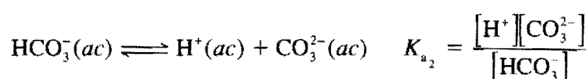
El tratamiento de los ácidos dipróticos y polipróticos es más complicado que el de los ácidos monopróticos porque estas sustancias pueden ceder más de un ion hidrógeno por molécula. Estos ácidos se ionizan por etapas, es decir, pierden un protón cada vez. Se puede escribir una expresión de la constante de ionización para cada etapa de ionización. Como consecuencia, a menudo deben utilizarse dos o más expresiones de la constante de equilibrio para calcular las concentraciones de las especies en la disolución del ácido. Por ejemplo, para el ácido carbónico, H_2CO_3, se escribe



$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$



De arriba hacia abajo: H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{2-}.

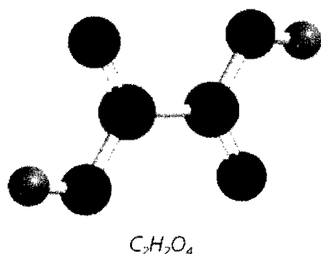


$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Observe que la base conjugada de la primera etapa de ionización se convierte en el ácido de la segunda etapa de ionización.

En la tabla 15.5 de la página 624 se señalan las constantes de ionización de algunos ácidos dipróticos y de un ácido poliprótico. Para un ácido en particular, la primera constante de ionización es mucho mayor que la segunda, y así sucesivamente. Esta tendencia resulta lógica ya que es más sencillo quitar un ion H^+ de una molécula neutra que quitar otro H^+ de un ion cargado negativamente derivado de la misma molécula.

En el siguiente ejemplo se calculan las concentraciones en el equilibrio de todas las especies de un ácido diprótico en disolución acuosa.



$C_2H_2O_4$

Ejemplo 15.11 El ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) es una sustancia venenosa que se utiliza, sobre todo, como agente blanqueador y limpiador (por ejemplo, para eliminar el sarro en las tinas de baño). Calcule las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio de una disolución 0.10 *M*.

Razonamiento y solución El ácido oxálico es un ácido diprótico que tiene dos etapas de ionización (véase la tabla 15.5). Se empieza con la primera etapa como sigue.

Paso 1: En este momento, las especies importantes en la disolución son el ácido no ionizado, los iones H^+ y la base conjugada, $C_2HO_4^-$.

Paso 2: Al tomar x como la concentración de iones H^+ y $C_2HO_4^-$ en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	$C_2H_2O_4(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$C_2HO_4^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.10		0.00		0.00
Cambio (*M*):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.10 - x$		x		x

Paso 3: En la tabla 15.5 se muestra

$$K_a = \frac{[H^+][C_2HO_4^-]}{[C_2H_2O_4]} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{x^2}{0.10 - x} = 6.5 \times 10^{-2}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.10 - x \approx 0.10$, se obtiene

$$\frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$x^2 = 6.5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8.1 \times 10^{-2}\ M$$

Al comprobar la aproximación,

$$\frac{8.1 \times 10^{-2}\ M}{0.10\ M} \times 100\% = 81\%$$

Es claro que la aproximación no es válida. Por tanto, se debe resolver la ecuación de segundo grado

$$x^2 = 6.5 \times 10^{-2}x - 6.5 \times 10^{-3} = 0$$

El resultado es $x = 0.054\ M$.

Paso 4: Cuando se ha alcanzado el equilibrio de la primera etapa de ionización, las concentraciones son

$$[H^+] = 0.054\ M$$
$$[C_2HO_4^-] = 0.054\ M$$
$$[C_2H_2O_4] = (0.10 - 0.054)\ M = 0.046\ M$$

A continuación se considera la segunda etapa de ionización.

Paso 1: En este momento, las especies principales son $C_2HO_4^-$, que actúa como ácido en la segunda etapa de ionización, H^+, y la base conjugada $C_2O_4^{2-}$.

Paso 2: Si se toma *y* como la concentración de iones H^+ y $C_2O_4^{2-}$ en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	$C_2HO_4^-(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$C_2O_4^{2-}(ac)$
Inicial (*M*):	0.054		0.054		0.00
Cambio (*M*):	$-y$		$+y$		$+y$
Equilibrio (*M*):	$0.054 - y$		$0.054 + y$		y

Paso 3: En la tabla 15.5 se muestra

$$K_a = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[C_2HO_4^-]} = 6.1 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(0.054 + y)(y)}{(0.054 - y)} = 6.1 \times 10^{-5}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.054 + y \approx 0.054$ y $0.054 - y \approx 0.054$, se obtiene

$$\frac{(0.054)(y)}{(0.054)} = y = 6.1 \times 10^{-5}\ M$$

y se comprueba la aproximación,

$$\frac{6.1 \times 10^{-5}\ M}{0.054\ M} \times 100\% = 0.11\%$$

La aproximación es válida.

Paso 4: En el equilibrio,

$$[C_2H_2O_4] = 0.046\ M$$
$$[C_2HO_4^-] = (0.054 - 6.1 \times 10^{-5})\ M = 0.054\ M$$
$$[H^+] = (0.054 + 6.1 \times 10^{-5})\ M = 0.054\ M$$
$$[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}\ M$$
$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 0.054 = 1.9 \times 10^{-13}\ M$$

Problema similar: 15.62.

Ejercicio Calcule las concentraciones de $C_2H_2O_4$, de los iones $C_2HO_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ y H^+ en una disolución de ácido oxálico 0.20 *M*.

Tabla 15.5 Constantes de ionización de algunos ácidos dipróticos y polipróticos y sus bases conjugadas a 25°C

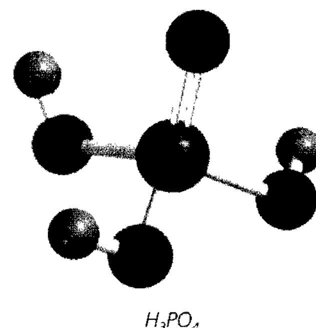
Nombre del ácido	Fórmula	Estructura	K_a	Base conjugada	K_b
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	H—O—S(=O)(=O)—O—H	muy grande	HSO_4^-	muy pequeña
Ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	H—O—S(=O)(=O)—O⁻	1.3×10^{-2}	SO_4^{2-}	7.7×10^{-13}
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$	H—O—C(=O)—C(=O)—O—H	6.5×10^{-2}	$C_2HO_4^-$	1.5×10^{-13}
Ion hidrógeno oxalato	$C_2HO_4^-$	H—O—C(=O)—C(=O)—O⁻	6.1×10^{-5}	$C_2O_4^{2-}$	1.6×10^{-10}
Ácido sulfuroso*	H_2SO_3	H—O—S(=O)—O—H	1.3×10^{-2}	HSO_3^-	7.7×10^{-13}
Ion hidrógeno sulfito	HSO_3^-	H—O—S(=O)—O⁻	6.3×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}
Ácido carbónico	H_2CO_3	H—O—C(=O)—O—H	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}
Ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	H—O—C(=O)—O⁻	4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
Ácido sulfhídrico	H_2S	H—S—H	9.5×10^{-8}	HS^-	1.1×10^{-7}
Ion hidrógeno sulfuro†	HS^-	H—S⁻	1.1×10^{-19}	S^{2-}	1.1×10^{5}
Ácido fosfórico	H_3PO_4	H—O—P(=O)(—O—H)—O—H	7.5×10^{-3}	$H_2PO_4^-$	1.3×10^{-12}
Ion dihidrógeno fosfato	$H_2PO_4^-$	H—O—P(=O)(—O—H)—O⁻	6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
Ion hidrógeno fosfato	HPO_4^{2-}	H—O—P(=O)(—O⁻)—O⁻	4.8×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.1×10^{-2}

* *El H_2SO_3 nunca se ha aislado y sólo existe en concentraciones muy pequeñas en las disoluciones acuosas del SO_2. El valor de K_a que se incluye aquí se refiere al proceso $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$.*

† *La constante de ionización del HS^- es muy pequeña y muy difícil de medir. El valor que aparece en la tabla es sólo un cálculo.*

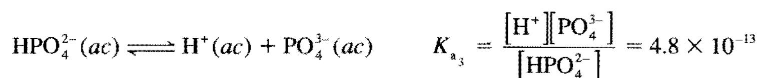
En el ejemplo 15.11 se muestra que para los ácidos dipróticos, si $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, se supone que la concentración de iones H^+ sólo proviene de la primera etapa de ionización. Más aún, la concentración de la base conjugada para la segunda etapa de ionización es *numéricamente* igual a K_{a_2}.

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un ácido poliprótico con tres átomos de hidrógeno ionizables:


H_3PO_4

$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$



$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-13}$$

Se ve que el ácido fosfórico es un ácido poliprótico débil y que sus constantes de ionización, para la segunda y tercera etapas, disminuyen marcadamente. Por tanto, es posible predecir que en una disolución de ácido fosfórico la concentración de ácido no ionizado es la más grande y que las únicas especies presentes también en concentraciones significativas son los iones H^+ y $H_2PO_4^-$.

15.9 Estructura molecular y fuerza de los ácidos

La fuerza de los ácidos depende de algunos factores, como las propiedades del disolvente, la temperatura y, por supuesto, la estructura molecular del ácido. Cuando se compara la fuerza entre dos ácidos, se pueden eliminar algunas variables considerando sus propiedades en el mismo disolvente y a la misma temperatura y concentración. Entonces, la atención se enfoca en la estructura de los ácidos.

Considere cierto ácido HX. La fuerza del ácido se mide por su tendencia a ionizarse:

$$HX \longrightarrow H^+ + X^-$$

Hay dos factores que determinan el grado de ionización del ácido. Uno es la fuerza del enlace H—X; cuanto más fuerte es el enlace, es más difícil que la molécula de HX se rompa y, por tanto, el ácido será *más débil.* El otro factor es la polaridad del enlace H—X. La diferencia de electronegatividades entre H y X tiene como resultado un enlace polar del tipo

$$\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{X}$$

Si el enlace es muy polar, es decir, si hay una acumulación grande de las cargas positiva y negativa en los átomos de H y de X, HX tenderá a romperse para formar iones H^+ y X^-. Por tanto, una gran polaridad es característica de un ácido *fuerte.* A continuación se consideran algunos ejemplos en los que tanto la fuerza como la polaridad del enlace juegan un papel importante en la determinación de la fuerza del ácido.

Los halógenos forman una serie de ácidos binarios denominados *ácidos halogenhídricos*. La fuerza de los ácidos halogenhídricos aumenta en el siguiente orden:

$$HF \ll HCl < HBr < HI$$

1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8A F Cl Br I

La fuerza de los ácidos halogenhídricos aumenta del HF hacia el HI.

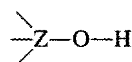
Tabla 15.6 Energías de disociación de enlace de los halogenuros de hidrógeno y fuerza de los ácidos halogenhídricos

Enlace	Energía de disociación del enlace (kJ/mol)	Fuerza del ácido
H—F	568.2	débil
H—Cl	431.9	fuerte
H—Br	366.1	fuerte
H—I	298.3	fuerte

Como se muestra en la tabla 15.6, el HF tiene la energía de disociación de enlace más alta de los cuatro halogenuros de hidrógeno. Puesto que se requieren 568.2 kJ/mol para romper el enlace H—F, el HF es un ácido débil. En el otro extremo de la serie, el HI tiene la menor energía de enlace, por lo que el HI es el ácido más fuerte del grupo. En esta serie de ácidos, la polaridad del enlace disminuye desde el HF hacia el HI porque el F es el más electronegativo de los halógenos (véase la figura 9.5). Esta propiedad debería aumentar la acidez del HF respecto de la de los otros ácidos halogenhídricos, pero su magnitud no es lo suficientemente grande para cambiar la tendencia de las energías de disociación del enlace.

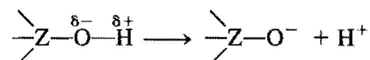
Para revisar la nomenclatura de los ácidos inorgánicos véase la sección 2.8.

Ahora, considere los oxiácidos. Los oxiácidos, como se estudió en el capítulo 2, contienen hidrógeno, oxígeno y algún otro elemento Z, que ocupa una posición central. En la figura 15.5 se ilustran las estructuras de Lewis de algunos oxiácidos comunes. Como se ve, estos ácidos se caracterizan por la presencia de uno o más enlaces O—H. El átomo central Z a su vez también puede estar ligado a otros grupos:



A medida que aumenta el número de oxidación de un átomo, se incrementa su capacidad para atraer hacia sí los electrones de un enlace.

Si Z es un elemento electronegativo, o está en un estado de oxidación alto, atraerá a los electrones, haciendo que el enlace Z—O sea más covalente y el enlace O—H sea más polar. Como consecuencia, aumenta la tendencia para donar el hidrógeno como H^+:



Al comparar la fuerza de los oxiácidos, es conveniente dividirlos en dos grupos.

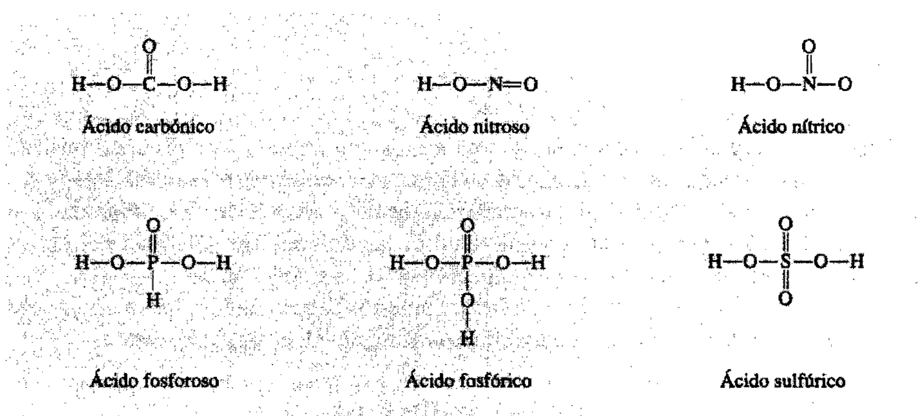


FIGURA 15.5 *Estructuras de Lewis de algunos oxiácidos comunes. Por simplificar, se han omitido las cargas formales.*

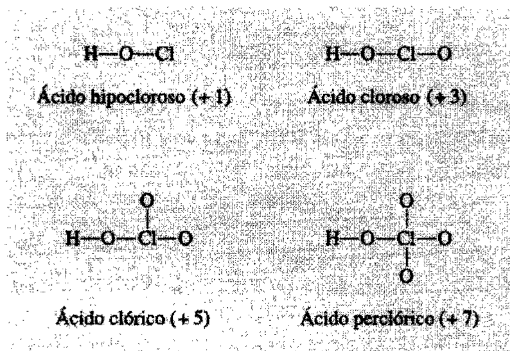
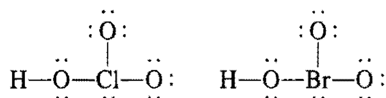


FIGURA 15.6 *Estructuras de Lewis de los oxiácidos del cloro. El número de oxidación del átomo de Cl se indica entre paréntesis. Por simplificar, se han omitido las cargas formales. Observe que aunque el ácido hipocloroso se escribe como HClO, el átomo de H está enlazado al átomo de O.*

1. **Oxiácidos que tienen diferentes átomos centrales que pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y que tienen el mismo número de oxidación.** Dentro de este grupo aumenta la fuerza de los ácidos a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central, como ejemplifican el $HClO_3$ y el $HBrO_3$:



El Cl y el Br tienen el mismo número de oxidación, +5. Sin embargo, como el Cl es más electronegativo que el Br, atrae el par electrónico que comparte con el oxígeno (en el grupo Cl—O—H) en mayor medida que el Br. Como consecuencia, el enlace O—H es más polar en el ácido clórico que en el ácido brómico y se ioniza más fácilmente. Así, la fuerza relativa de los ácidos es



$$HClO_3 > HBrO_3$$

La fuerza de los oxiácidos de los halógenos que contienen el mismo número de átomos de O aumenta de abajo hacia arriba.

2. **Oxiácidos que tienen el mismo átomo central pero diferente número de grupos unidos a él.** Dentro de este grupo, la fuerza del ácido aumenta a medida que aumenta el número de oxidación del átomo central. Considere los oxiácidos del cloro que se incluyen en la figura 15.6. En esta serie, la capacidad del cloro para atraer electrones del grupo OH (haciendo más polar el enlace O—H) aumenta con el número de átomos de O electronegativos unidos al Cl. Así, el $HClO_4$ es el ácido más fuerte porque tiene el mayor número de átomos de O unidos al Cl, y la fuerza de los ácidos disminuye como sigue:



$$HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$$

En el ejemplo 15.12 se compara la fuerza de los ácidos con base en su estructura molecular.

Ejemplo 15.12 Prediga la fuerza relativa de los oxiácidos de cada uno de los siguientes grupos: *a*) HClO, HBrO y HIO; *b*) HNO_3 y HNO_2.

Razonamiento y solución *a*) Todos estos ácidos tienen la misma estructura y todos los halógenos tienen el mismo número de oxidación (+1). Debido a que la electronegatividad disminuye del Cl al I, la polaridad del enlace X—O (donde X representa un átomo de halógeno) aumenta del HClO al HIO, y la polaridad del enlace O—H disminuye del HClO al HIO. Así, la fuerza de los ácidos disminuye como sigue:



$$HClO > HBrO > HIO$$

b) Las estructuras del HNO_3 y del HNO_2 se representan en la figura 15.5. Debido a que el número de oxidación del N es +5 en el HNO_3 y +3 en el HNO_2, el HNO_3 es un ácido más fuerte que el HNO_2.

Problema similar: 15.66.

Ejercicio ¿Cuál de los siguientes ácidos es más débil: H_3PO_3 o H_3PO_4?

15.10 Propiedades ácido-base de las sales

Como se definió en la sección 4.3, una sal es un compuesto iónico formado por la reacción entre un ácido y una base. Las sales son electrólitos fuertes que se disocian por completo para formar iones en agua. El término ***hidrólisis de una sal*** describe *la reacción de un anión o un catión de una sal, o de ambos, con el agua.* Por lo general, la hidrólisis de una sal afecta el pH de una disolución.

La palabra "hidrólisis" proviene de las palabras griegas *hidro*, que significa "agua" y *lisis* que significa "ruptura".

Sales que producen disoluciones neutras

En realidad, todos los iones positivos forman disoluciones ácidas en agua.

En general se cumple el hecho de que las sales que contienen un ion de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo (excepto Be^{2+}) y la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo, Cl^-, Br^- y NO_3^-) no se hidrolizan en una medida apreciable y sus disoluciones son consideradas neutras. Por ejemplo, cuando se disuelve en agua el $NaNO_3$, una sal formada por la reacción entre el NaOH y el HNO_3, se disocia por completo, como sigue:



$$NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

El ion Na^+ hidratado no dona ni acepta iones H^+. El ion NO_3^- es la base conjugada del ácido fuerte HNO_3 y no tiene afinidad por los iones H^+. Como consecuencia, una disolución que contenga iones Na^+ y NO_3^- es neutra, con un pH cercano a 7.

La hidrólisis de los iones metálicos se estudia en la página 630.

Sales que producen disoluciones básicas

La disolución de una sal derivada de una base fuerte y un ácido débil, es básica. Por ejemplo, la disociación del acetato de sodio (CH_3COONa) en agua está dada por



$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

El ion Na^+ hidratado no tiene propiedades ácidas ni básicas. Sin embargo, el ion acetato CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y, por tanto, tiene afinidad por los iones H^+. La reacción de hidrólisis está dada por



$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

Debido a que esta reacción produce iones OH^-, la disolución de acetato de sodio debe ser básica. La constante de equilibrio para esta reacción de hidrólisis es la constante de ionización básica del CH_3COO^-, por lo que se escribe (véase la página 620)

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Debido a que cada ion CH_3COO^- que se hidroliza produce un ion OH^-, la concentración de OH^- en el equilibrio es la misma que la concentración de CH_3COO^- hidrolizado. El *porcentaje de hidrólisis* se define como

$$\% \text{ de hidrólisis} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{hidrolizado}}}{[CH_3COO^-]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

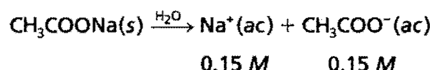
$$= \frac{[OH^-]_{\text{equilibrio}}}{[CH_3COO^-]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

En el ejemplo 15.13 se realiza un cálculo basado en la hidrólisis del CH_3COONa. Para resolver problemas de hidrólisis de sales se sigue el mismo procedimiento que se utilizó con los ácidos y bases débiles.

Ejemplo 15.13 Calcule el pH de una disolución de acetato de sodio (CH_3COONa) 0.15 *M*. ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis?

Razonamiento y solución Observe que la sal en la disolución primero se disocia en un catión y un anión. Entonces se analiza por separado la posible reacción de cada ion con agua.

Paso 1: En una disolución de acetato de sodio, las especies principales son los iones Na^+ y CH_3COO^-. Debido a que se inicia con una disolución de acetato de sodio 0.15 *M*, las concentraciones iniciales de los iones también son iguales a 0.15 *M*:



De estos iones, sólo se hidroliza el ion acetato. Se desprecia la contribución de iones H^+ y OH^- debidos al agua.

Paso 2: Al tomar *x* como la concentración de iones CH_3COO^- y OH^- en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	$CH_3COO^-(ac)$ + $H_2O(l)$ ⇌	$CH_3COOH(ac)$ +	$OH^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.15	0.00	0.00
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.15 - x$	x	x

Paso 3: A partir del análisis anterior se escribe la constante de equilibrio de la hidrólisis, o la constante de ionización de la base, como

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{0.15 - x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Debido a que K_b es muy pequeña y la concentración inicial de la base es grande, se aplica la aproximación de que $0.15 - x \approx 0.15$:

$$\frac{x^2}{0.15 - x} \approx \frac{x^2}{0.15} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$x = 9.2 \times 10^{-6}\ M$$

Paso 4: En el equilibrio:

$$[OH^-] = 9.2 \times 10^{-6}\ M$$

$$pOH = -\log(9.2 \times 10^{-6})$$

$$= 5.04$$

$$\begin{aligned} pH &= 14.00 - 5.04 \\ &= 8.96 \end{aligned}$$

Por tanto, la disolución es básica, como se esperaba. El porcentaje de hidrólisis está dado por

$$\begin{aligned} \text{\% de hidrólisis} &= \frac{9.2 \times 10^{-6}\ M}{0.15\ M} \times 100\% \\ &= 0.0061\% \end{aligned}$$

Comentario Los resultados muestran que sólo una muy pequeña cantidad del anión se hidroliza. Observe que el cálculo del porcentaje de hidrólisis es igual que la comprobación de la aproximación que, en este caso, es válida.

Problema similar: 15.77.

Ejercicio Calcule el pH de una disolución de formiato de sodio (HCOONa) 0.24 *M*.

Sales que producen disoluciones ácidas

Cuando se disuelve en agua una sal derivada de un ácido fuerte, como HCl, y una base débil, como NH_3, la disolución resulta ácida. Por ejemplo, considere el proceso



$$NH_4Cl(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

El ion Cl^-, por ser la base conjugada de un ácido fuerte, no tiene afinidad por el H^+ y no muestra tendencia a hidrolizarse. El ion amonio NH_4^+ es el ácido conjugado débil de la base débil NH_3 y se ioniza como sigue:



$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

o simplemente



$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

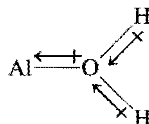
Observe que esta reacción también representa la hidrólisis del ion NH_4^+. Debido a que se producen iones H^+, el pH de la disolución disminuye. La constante de equilibrio (o constante de ionización) para este proceso está dada por

Por coincidencia, la K_a del NH_4^+ tiene el mismo valor numérico que la K_b del CH_3COO^-.

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

y se puede calcular el pH de una disolución de cloruro de amonio siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el ejemplo 15.13.

En principio, *todos* los iones metálicos reaccionan con el agua para producir una disolución ácida. Sin embargo, debido a que la proporción de hidrólisis es mayor para los cationes metálicos pequeños y con carga elevada, como Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+} y Be^{2+}, por lo general se recomienda despreciar la interacción con el agua de los iones de los metales alcalinos y de la mayoría de los metales alcalinotérreos, ya que es relativamente pequeña. Cuando se disuelve en agua el cloruro de aluminio ($AlCl_3$), los iones Al^{3+} toman la forma hidratada $Al(H_2O)_6^{3+}$ (figura 15.7). Considere un enlace entre el ion metálico y un átomo de oxígeno de una de las seis moléculas de agua en el $Al(H_2O)_6^{3+}$:



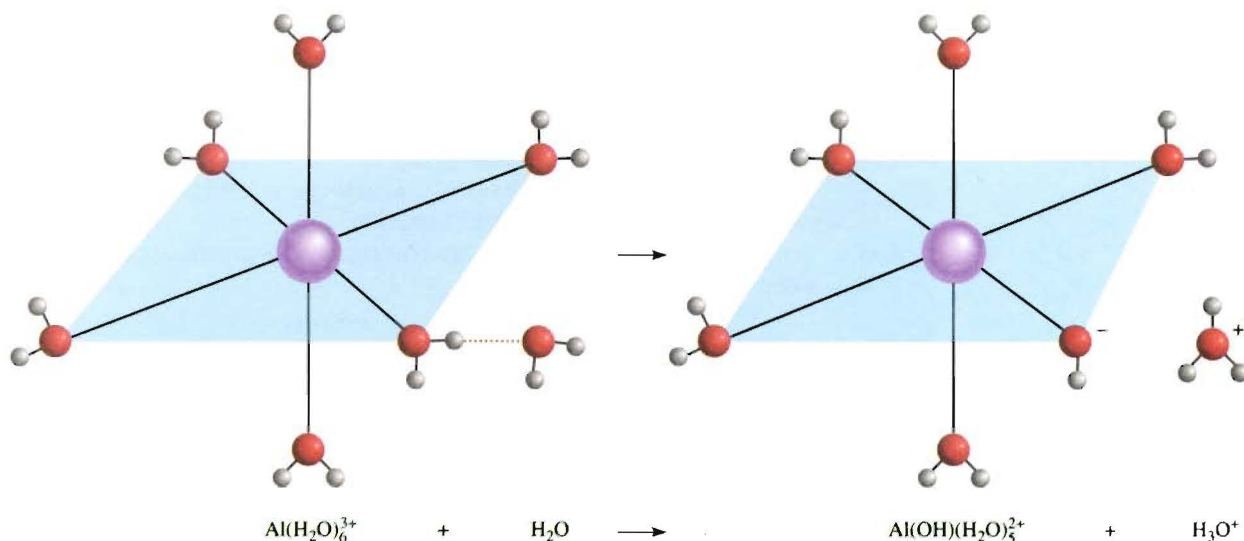


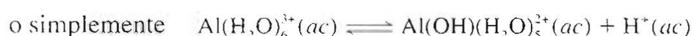
FIGURA 15.7 *Las seis moléculas de H_2O rodean al ion Al^{3+} formando un octaedro. La atracción del pequeño ion Al^{3+} por los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno es tan grande que se debilitan los enlaces O—H en una molécula de H_2O unida al catión metálico, permitiendo la pérdida de un protón (H^+) hacia una molécula cercana de H_2O.*

El ion Al^{3+} cargado positivamente, atrae la densidad electrónica hacia él, aumentando la polaridad de los enlaces O—H. Como consecuencia, los átomos de H tienen mayor tendencia a ionizarse que los de las moléculas de agua que no están implicadas en la hidratación. El proceso de ionización resultante se escribe como

En esta reacción el Al^{3+} hidratado se clasifica como un donador de protones y, por tanto, es un ácido de Brønsted.


$$Al(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) + H_3O^+(ac)$$

o simplemente


$$Al(H_2O)_6^{3+}(ac) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) + H^+(ac)$$

La constante de equilibrio para la hidrólisis del catión metálico está dada por

$$K_a = \frac{[Al(OH)(H_2O)_5^{2+}][H^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 1.3 \times 10^{-5}$$

Observe que el $Al(H_2O)_6^{3+}$ es un ácido tan fuerte como el CH_3COOH.

Observe que $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ puede ionizarse también


$$Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_2(H_2O)_4^{+}(ac) + H^+(ac)$$

y así sucesivamente. Sin embargo, por lo general basta considerar sólo la primera etapa de hidrólisis.

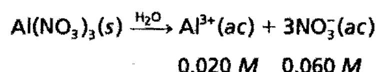
La proporción de hidrólisis es mayor para los iones más pequeños y con carga más alta porque un ion "compacto" con carga elevada es más eficaz en la polarización del enlace O—H y facilita la ionización. Ésta es la razón por la cual los iones relativamente grandes y de carga pequeña, como el Na^+ y el K^+, no se hidrolizan.

En el siguiente ejemplo se efectúa el cálculo del pH de una disolución de $Al(NO_3)_3$.

Ejemplo 15.14 Calcule el pH de una disolución de $Al(NO_3)_3$ 0.020 *M*.

Razonamiento y solución El procedimiento para resolver problemas de hidrólisis de metales es semejante al de la hidrólisis de las sales.

Paso 1: Como el $Al(NO_3)_3$ es un electrólito fuerte, la disociación inicial es

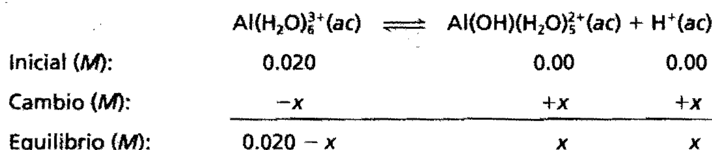


$$Al(NO_3)_3(s) \xrightarrow{H_2O} Al^{3+}(ac) + 3NO_3^-(ac)$$

$$0.020\ M \quad 0.060\ M$$

Sólo se hidroliza el ion Al^{3+}. Como en el caso del NH_4^+, se puede tratar la hidrólisis del Al^{3+} como la ionización de su ion hidratado.

Paso 2: Al tomar x como la concentración de $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ y de H^+ en el equilibrio, en mol/L:



	$Al(H_2O)_6^{3+}(ac)$	$\rightleftharpoons$	$Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac)$	+	$H^+(ac)$
Inicial (*M*):	0.020		0.00		0.00
Cambio (*M*):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.020 - x$		x		x

Paso 3: La constante de equilibrio para la ionización es

$$K_a = \frac{\left[Al(OH)(H_2O)_5^{2+}\right]\left[H^+\right]}{\left[Al(H_2O)_6^{3+}\right]} = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{0.020 - x} = 1.3 \times 10^{-5}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.020 - x \approx 0.020$, se tiene

$$\frac{x^2}{0.020 - x} \approx \frac{x^2}{0.020} = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$x = 5.1 \times 10^{-4}\ M$$

Entonces, el pH de la disolución es

$$pH = -\log\left(5.1 \times 10^{-4}\right) = 3.29$$

Ejercicio ¿Cuál es el pH de una disolución de $AlCl_3$ 0.050 *M*?

Sales en las que se hidrolizan tanto el catión como el anión

Hasta ahora se han considerado sales en las que sólo un ion se hidroliza. En las sales derivadas de un ácido débil y una base débil, se hidrolizan tanto el catión como el anión. Sin embargo, una disolución que contenga una sal de ese tipo puede ser ácida, básica o neutra, dependiendo de las fuerzas relativas del ácido débil y de la base débil. Como las matemáticas asociadas con este tipo de sistema son más complicadas, el análisis se limitará a hacer predicciones cualitativas respecto de este tipo de disoluciones, a partir de los siguientes lineamientos:

- $K_b > K_a$. Si la K_b del anión es mayor que la K_a del catión, la disolución debe ser básica porque el anión se hidrolizará en mayor proporción que el catión. En el equilibrio, habrá más iones OH^- que H^+.
- $K_b < K_a$. Por el contrario, si la K_b del anión es menor que la K_a del catión, la disolución será ácida porque la hidrólisis del catión será mayor que la hidrólisis del anión.
- $K_b \approx K_a$. Si la K_a es aproximadamente igual que la K_b, la disolución será casi neutra.

En la tabla 15.7 se resume el comportamiento de las sales en disolución acuosa que se estudiaron en esta sección.

En el ejemplo 15.15 se muestra cómo predecir las propiedades ácido-base de las disoluciones de sales.

Tabla 15.7 Propiedades ácido-base de las sales

Tipo de sal	Ejemplos	Iones que se hidrolizan	pH de la disolución
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	NaCl, KI, KNO_3, RbBr, $BaCl_2$	Ninguno	≈ 7
Catión de una base fuerte; anión de un ácido débil	CH_3COONa, KNO_2	Anión	> 7
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH_4Cl, NH_4NO_3	Catión	< 7
Catión de una base débil; anión de un ácido débil	NH_4NO_2, CH_3COONH_4, NH_4CN	Anión y catión	< 7 si $K_b < K_a$ ≈ 7 si $K_b \approx K_a$ > 7 si $K_b > K_a$
Catión pequeño con una carga muy elevada; anión de un ácido fuerte	$AlCl_3$, $Fe(NO_3)_3$	Catión hidratado	< 7

Ejemplo 15.15 Prediga si cada una de las siguientes disoluciones será ácida, básica o casi neutra: *a)* NH_4I, *b)* $CaCl_2$, c) KCN, *d)* $Fe(NO_3)_3$.

Razonamiento y solución Primero se separa la sal en el catión y el anión que la componen y a continuación se analiza la posible reacción de cada ion con el agua.

a) El catión es NH_4^+, que se hidroliza para producir NH_3 y H^+. El anión I^- es la base conjugada del ácido fuerte HI. Por tanto, el I^- no se hidroliza y la disolución es ácida.

b) El catión Ca^{2+} no se hidroliza. El anión Cl^- tampoco se hidroliza. La disolución será casi neutra.

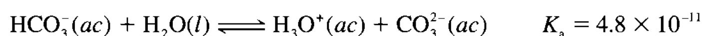
c) El catión K^+ no se hidroliza. El CN^- es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza para formar OH^- y HCN. La disolución será básica.

d) El Fe^{3+} es un ion metálico pequeño con una carga elevada y se hidroliza para producir iones H^+. El ion NO_3^- no se hidroliza. Como consecuencia, la disolución será ácida.

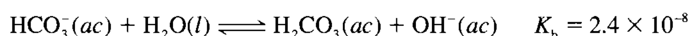
Problema similar: 15.73.

Ejercicio Prediga el pH de las siguientes disoluciones de sales: *a)* $LiClO_4$, *b)* Na_3PO_4, c) $Bi(NO_3)_3$, *d)* NH_4CN.

Por último, se observa que algunos aniones pueden actuar como un ácido o como una base. Por ejemplo, el ion bicarbonato (HCO_3^-) puede ionizarse o hidrolizarse como sigue (véase la tabla 15.5):



$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_a = 4.8 \times 10^{-11}$$



$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 2.4 \times 10^{-8}$$

Debido a que $K_b > K_a$, se predice que la reacción de hidrólisis excederá al proceso de ionización. Por tanto, una disolución de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) será básica.

15.11 Propiedades ácido-base de los óxidos y los hidróxidos

Como se vio en el capítulo 8, los óxidos se clasifican como ácidos, básicos o anfóteros. Por tanto, un estudio de las reacciones ácido-base sin examinar las propiedades de estos compuestos quedaría incompleto.

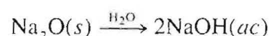
Óxido básico
Óxido ácido
Óxido anfótero

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li_2O	BeO											B_2O_3	CO_2	N_2O_5		OF_2	
Na_2O	MgO											Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7	
K_2O	CaO											Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7	
Rb_2O	SrO											In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7	
Cs_2O	BaO											Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5	PoO_3	At_2O_7	

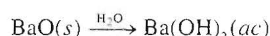
FIGURA 15.8 *Óxidos de los elementos representativos en su estado de oxidación más alto.*

En la figura 15.8 se muestran las fórmulas de numerosos óxidos de los elementos representativos en su estado de oxidación más alto. Observe que todos los óxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, con excepción del BeO, son básicos. El óxido de berilio y algunos óxidos metálicos de los grupos 3A y 4A son anfóteros. Los óxidos no metálicos de los elementos representativos con número de oxidación alto, son ácidos (por ejemplo, N_2O_5, SO_3 y Cl_2O_7), pero los óxidos de los elementos representativos con número de oxidación bajo (por ejemplo, CO y NO) no muestran propiedades ácidas medibles. No se conocen óxidos no metálicos que tengan propiedades básicas.

Los óxidos metálicos básicos reaccionan con el agua para formar hidróxidos metálicos:

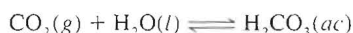


$$Na_2O(s) \xrightarrow{H_2O} 2NaOH(ac)$$

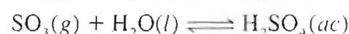


$$BaO(s) \xrightarrow{H_2O} Ba(OH)_2(ac)$$

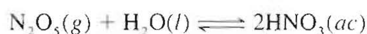
Las reacciones entre los óxidos ácidos y el agua son como sigue:



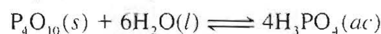
$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$



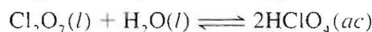
$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(ac)$$



$$N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HNO_3(ac)$$



$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons 4H_3PO_4(ac)$$

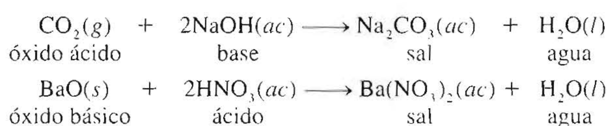


$$Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HClO_4(ac)$$

La reacción entre el CO_2 y el H_2O explica por qué cuando el agua pura se deja en contacto con el aire (que contiene CO_2) alcanza en forma gradual un pH de alrededor de 5.5 (figura 15.9). La reacción entre el SO_3 y el H_2O es altamente responsable de la lluvia ácida (figura 15.10).

En el capítulo 17 se analizarán las causas y los efectos de la lluvia ácida.

Las reacciones que ocurren entre los óxidos ácidos y las bases, así como las que se dan entre los óxidos básicos y los ácidos, se parecen a las reacciones ácido-base ordinarias en las que los productos son una sal y agua:



$$\underset{\text{óxido ácido}}{CO_2(g)} + \underset{\text{base}}{2NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Na_2CO_3(ac)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(l)}$$

$$\underset{\text{óxido básico}}{BaO(s)} + \underset{\text{ácido}}{2HNO_3(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Ba(NO_3)_2(ac)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(l)}$$

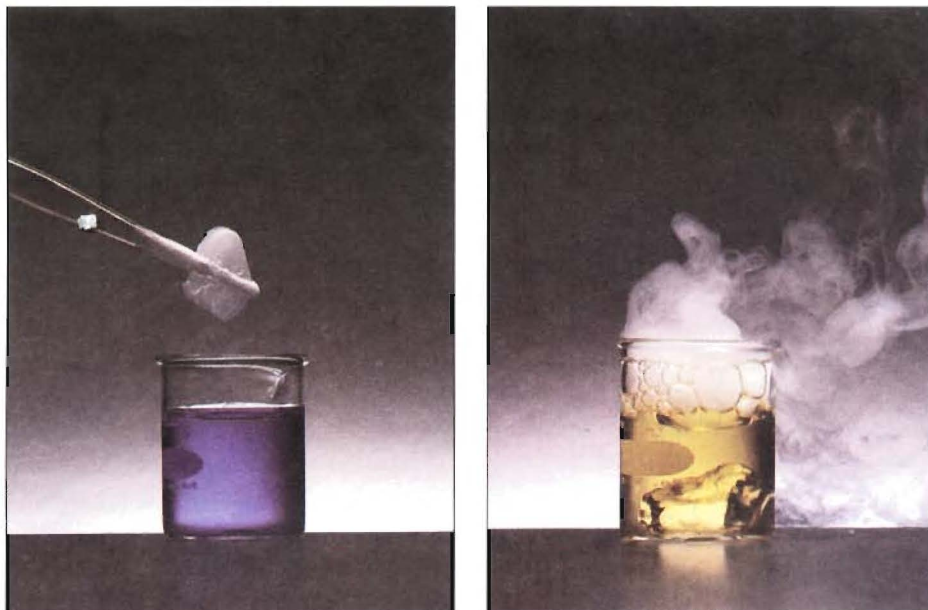


FIGURA 15.9 *(Izquierda) Un vaso con agua al cual se le han agregado unas gotas del indicador azul de bromotimol. (Derecha) A medida que se agrega hielo seco al agua, el CO_2 reacciona para formar ácido carbónico, que vuelve ácida la disolución y cambia el color azul a amarillo.*



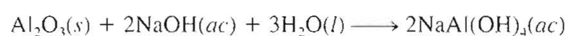
FIGURA 15.10 *Un bosque dañado por la lluvia ácida.*

Como se observa en la figura 15.8, el óxido de aluminio (Al_2O_3) es anfótero. Dependiendo de las condiciones de reacción, puede comportarse como un óxido ácido o como un óxido básico. Por ejemplo, el Al_2O_3 actúa como base con el ácido clorhídrico para producir una sal ($AlCl_3$) y agua:



$$Al_2O_3(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2O(l)$$

y actúa como ácido con el hidróxido de sodio:

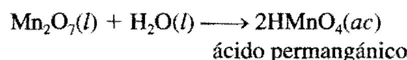


$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(ac)$$

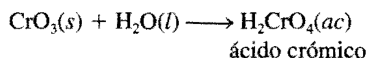
Observe que en esta última reacción sólo se forma una sal, el $NaAl(OH)_4$ [que contiene los iones Na^+ y $Al(OH)_4^-$]; no se produce agua. Sin embargo, esta reacción se clasifica como ácido-base porque el Al_2O_3 neutraliza al NaOH.

Cuanto mayor es el número de oxidación del metal, el compuesto será más covalente; cuanto menor es el número de oxidación, el compuesto será más iónico.

Algunos óxidos de los metales de transición, en los que el metal tiene un número de oxidación elevado, actúan como óxidos ácidos. Dos ejemplos comunes son el óxido de manganeso(VII) (Mn_2O_7) y el óxido de cromo(VI) (CrO_3); ambos reaccionan con el agua para producir ácidos:



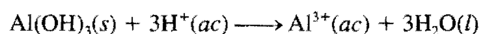
$$Mn_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2HMnO_4(ac)$$
ácido permangánico



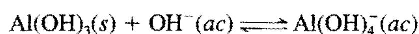
$$CrO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CrO_4(ac)$$
ácido crómico

Hidróxidos básicos y anfóteros

Se ha visto que los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos [excepto el $Be(OH)_2$] tienen propiedades básicas. Los siguientes hidróxidos son anfóteros: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ y $Cd(OH)_2$. Por ejemplo, el hidróxido de aluminio reacciona tanto con ácidos como con bases:



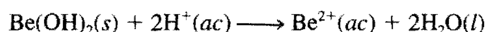
$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(l)$$



$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(ac)$$

Todos los hidróxidos anfóteros son insolubles.

Es interesante hacer notar que el hidróxido de berilio, igual que el hidróxido de aluminio, es anfótero:



$$Be(OH)_2(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Be^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$$

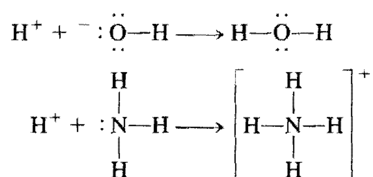


$$Be(OH)_2(s) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons Be(OH)_4^{2-}(ac)$$

Éste es otro ejemplo de las reacciones diagonales que hay entre el berilio y el aluminio (véase la página 310).

15.12 Ácidos y bases de Lewis

Hasta aquí se han visto las propiedades ácido-base en función de la teoría de Brønsted. Por ejemplo, para que una sustancia se comporte como una base de Brønsted debe tener la capacidad de aceptar protones. Según esta definición tanto el ion hidróxido como el amoniaco son bases:

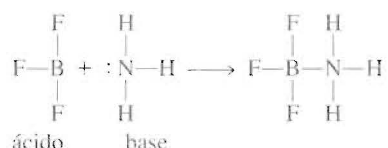


En cada caso, el átomo al cual se une el protón tiene al menos un par de electrones libres. Esta propiedad característica del OH^-, del NH_3 y de otras bases de Brønsted, sugiere una definición más general de ácidos y bases.

En 1932 el químico norteamericano G. N. Lewis formuló dicha definición. Definió lo que actualmente se denomina una ***base de Lewis*** como *una sustancia que puede donar un par de electrones*. Un ***ácido de Lewis*** es *una sustancia capaz de aceptar un par de electrones*. Por ejemplo, en la protonación del amoniaco, el NH_3 actúa como una base de Lewis porque dona un par de electrones al protón H^+, que actúa como un ácido de

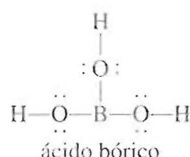
Lewis porque acepta el par de electrones. Por tanto, una reacción ácido-base de Lewis es aquella que implica la donación de un par de electrones de una especie a otra. Dicha reacción no produce una sal y agua.

La importancia del concepto de Lewis es que es mucho más general que otras definiciones. Las reacciones ácido-base de Lewis incluyen muchas reacciones en las que no participan ácidos de Brønsted. Considere, por ejemplo, la reacción entre el trifluoruro de boro (BF_3) y el amoniaco para formar un aducto como compuesto (figura 15.11):



En la sección 10.4 se vio que el átomo de B en el BF_3 tiene una hibridación sp^2. El orbital $2p$ vacío que no participó en la hibridación acepta el par de electrones del NH_3. Por tanto, el BF_3 funciona como un ácido de acuerdo con la definición de Lewis, aunque no contenga un protón ionizable. Observe que se forma un enlace covalente coordinado entre los átomos de B y de N, como sucede en todas las reacciones ácido base de Lewis.

Otro ácido de Lewis que contiene boro es el ácido bórico. El ácido bórico (un ácido débil que se utiliza para el lavado de los ojos) es un oxiácido con la siguiente estructura:



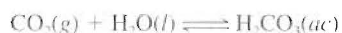
El ácido bórico no se ioniza en agua para producir un ion H^+. Su reacción con el agua es:



$$B(OH)_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(ac) + H^+(ac)$$

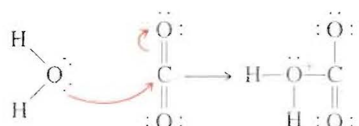
En esta reacción ácido-base de Lewis, el ácido bórico acepta un par de electrones del ion hidróxido que se deriva de la molécula de H_2O.

La hidratación del dióxido de carbono para producir ácido carbónico

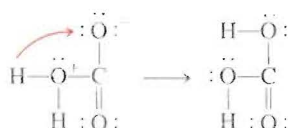


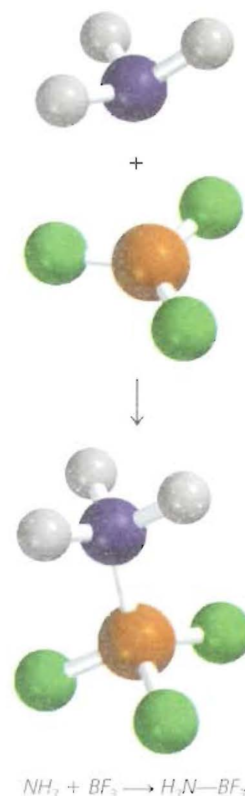
$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

se entiende en el esquema de Lewis como sigue: la primera etapa implica la donación de uno de los pares electrónicos libres del átomo de oxígeno en el H_2O al átomo de carbono del CO_2. Un orbital del átomo de carbono se vacía para acomodar el par electrónico libre, desplazando el par de electrones del enlace pi C—O. Estos desplazamientos de electrones se indican por medio de flechas curvas.



Por tanto, el H_2O es una base de Lewis y el CO_2 es un ácido de Lewis. A continuación, se transfiere un protón al átomo de oxígeno que soporta una carga negativa, para formar el H_2CO_3.





$NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N—BF_3$



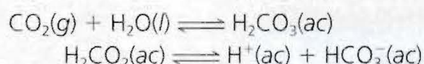
FIGURA 15.11 *Una reacción ácido-base de Lewis entre BF_3 y NH_3.*

La química en acción

Antiácidos y el balance del pH en el estómago

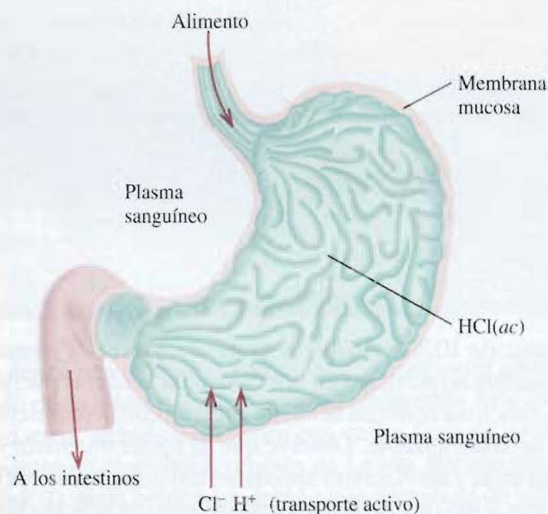
Un adulto promedio produce diariamente entre 2 y 3 L de jugo gástrico. El jugo gástrico es un fluido digestivo delgado y ácido, secretado por las glándulas de la membrana mucosa que envuelve al estómago. Entre otras sustancias, contiene ácido clorhídrico. El pH del jugo gástrico es aproximadamente de 1.5, que corresponde a una concentración de ácido clorhídrico de 0.03 *M*, ¡una concentración tan alta como para disolver zinc metálico! ¿Cuál es el propósito de este medio tan ácido? ¿De dónde provienen los iones H^+? ¿Qué sucede cuando hay un exceso de iones H^+ en el estómago?

La figura que aparece a la derecha es un diagrama simplificado del estómago. La envoltura interior está formada por células parietales unidas por uniones estrechas . El interior de las células está protegido de los alrededores por las membranas celulares. Estas membranas permiten el paso de agua y de moléculas neutras hacia afuera y hacia adentro del estómago, pero por lo común impiden el movimiento de iones tales como H^+, Na^+, K^+ y Cl^-. Los iones H^+ provienen del ácido carbónico (H_2CO_3) que se forma como resultado de la hidratación del CO_2, un producto final del metabolismo:



$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$
$$H_2CO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

Estas reacciones ocurren en el plasma sanguíneo que irriga las células de la mucosa. Mediante un proceso conocido como *transporte activo,* los iones H^+ atraviesan la membrana hacia el interior del estómago. (Las enzimas ayudan a los procesos del transporte activo.) Para mantener el balance eléctrico, una cantidad igual de iones Cl^- también se mueve desde el plasma sanguíneo hacia el estómago. Una vez en el estómago, a la mayoría de estos iones les resulta imposible regresar por difusión al plasma sanguíneo a través de las membranas celulares.

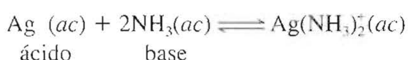


Un diagrama simplificado del estómago humano.

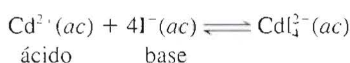
El propósito de un medio tan ácido dentro del estómago es digerir los alimentos y activar ciertas enzimas digestivas. Al comer se estimula la secreción de iones H^+. Una pequeña fracción de estos iones se reabsorbe por la mucosa, lo que provoca diminutas hemorragias. Aproximadamente medio millón de células se renuevan cada minuto y un estómago sano se recubre completamente cada tres días, más o menos. Sin embargo, si el contenido de ácido es demasiado alto, la afluencia constante de los iones H^+ a través de la membrana de regreso al plasma sanguíneo puede causar contracción muscular, dolor, hinchazón, inflamación y sangrado.

Con un antiácido se reduce temporalmente la concentración de los iones H^+ en el estómago. La función principal de los antiácidos es neutralizar el exceso de HCl en el jugo gástrico. En la tabla de la página 639 se muestran los principios activos de algunos antiácidos

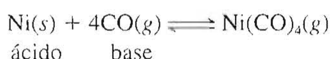
Otros ejemplos de reacciones ácido-base de Lewis son



$$\underset{\text{ácido}}{Ag^{+}(ac)} + \underset{\text{base}}{2NH_3(ac)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$$



$$\underset{\text{ácido}}{Cd^{2+}(ac)} + \underset{\text{base}}{4I^-(ac)} \rightleftharpoons CdI_4^{2-}(ac)$$

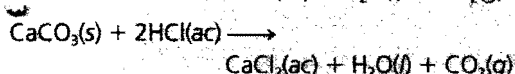


$$\underset{\text{ácido}}{Ni(s)} + \underset{\text{base}}{4CO(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

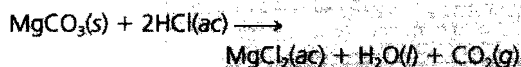
populares. Las reacciones por medio de las cuales se neutraliza el ácido estomacal son las siguientes:



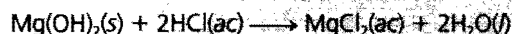
$$NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$



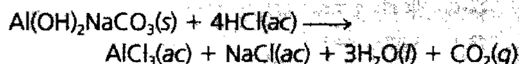
$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$



$$MgCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$



$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2H_2O(l)$$

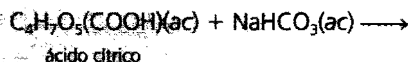


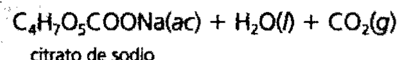
$$Al(OH)_2NaCO_3(s) + 4HCl(ac) \longrightarrow AlCl_3(ac) + NaCl(ac) + 3H_2O(l) + CO_2(g)$$

Algunas preparaciones de antiácidos comerciales de uso común

Nombre comercial	Principios activos
Alka-2	Carbonato de calcio
Alka-Seltzer	Aspirina, bicarbonato de sodio, ácido cítrico
Buferín	Aspirina, carbonato de magnesio, glicinato de aluminio
Aspirina-buferín	Aspirina, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio-glicina
Leche de magnesia	Hidróxido de magnesio
Rolaids	Dihidroxicarbonato de aluminio y sodio
Tums	Carbonato de calcio

El CO_2 liberado en la mayoría de estas reacciones aumenta la presión gaseosa del estómago, provocando que la persona eructe. La efervescencia que ocurre cuando se disuelve en agua una tableta de Alka-Seltzer es causada por el dióxido de carbono, que se libera por la reacción entre el ácido cítrico y el bicarbonato de sodio (véase la página 601):

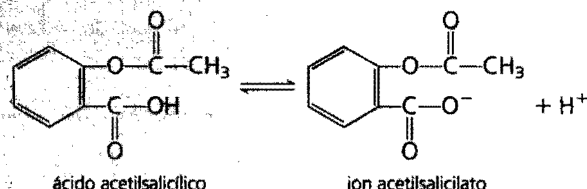




$$\underset{\text{ácido cítrico}}{C_4H_7O_5(COOH)(ac)} + NaHCO_3(ac) \longrightarrow \underset{\text{citrato de sodio}}{C_4H_7O_5COONa(ac)} + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Esto ayuda a la dispersión de los ingredientes y también mejora el sabor de la disolución.

La mucosa del estómago también se daña por la acción de la aspirina, cuyo nombre químico es ácido acetilsalicílico. La aspirina es un ácido moderadamente débil:



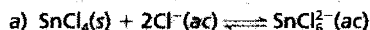
En presencia de una gran concentración de iones H^+ en el estómago, este ácido permanece casi sin ionizar. El ácido acetilsalicílico es una molécula relativamente no polar y, como tal, tiene la capacidad de penetrar las barreras de las membranas, que también están hechas de moléculas no polares. Sin embargo, dentro de la membrana hay muchas pequeñas cavidades de agua y cuando una molécula de ácido acetilsalicílico entra a una de esas cavidades, se ioniza formando iones H^+ y acetilsalicilato. Estas especies iónicas quedan atrapadas en las regiones internas de la membrana. La acumulación continua de iones por esta vía debilita la estructura de la membrana y puede causar sangrado. Por cada tableta de aspirina que se toma, se pierden alrededor de 2 mL de sangre, una cantidad que por lo general no se considera dañina. Sin embargo, la acción de la aspirina puede desencadenar sangrados importantes en algunos individuos. Es interesante observar que la presencia de alcohol hace que el ácido acetilsalicílico sea todavía más soluble en la membrana y, por consiguiente, favorece el sangrado.

Es importante observar que la hidratación de los iones metálicos en disolución es, en sí misma, una reacción ácido-base de Lewis. De este modo, cuando el sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$) se disuelve en agua, cada ion Cu^{2+} está asociado con seis moléculas de agua, como $Cu(H_2O)_6^{2+}$. En este caso, el ion Cu^{2+} actúa como el ácido y las moléculas de H_2O actúan como la base.

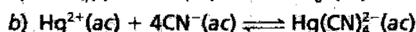
Aunque la definición de Lewis de ácidos y bases tiene una gran importancia por su generalidad, se habla comúnmente de "un ácido" y de "una base" en términos de la definición de Brønsted. En general, la expresión "ácido de Lewis" se utiliza para sustancias que pueden aceptar un par de electrones pero que no contienen átomos de hidrógeno ionizables.

La clasificación de ácidos y bases de Lewis se demuestra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 15.16 Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada una de las siguientes reacciones:



a) $SnCl_4(s) + 2Cl^-(ac) \rightleftharpoons SnCl_6^{2-}(ac)$



b) $Hg^{2+}(ac) + 4CN^-(ac) \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}(ac)$

Razonamiento y solución A partir de las definiciones se observa que, en general, los cationes actúan como ácidos de Lewis, y los aniones como bases de Lewis.

a) En esta reacción el $SnCl_4$ acepta dos pares de electrones de los iones Cl^-. Por tanto, el $SnCl_4$ es el ácido de Lewis y el Cl^- es la base de Lewis.

b) Aquí, el ion Hg^{2+} acepta cuatro pares de electrones de los iones CN^-. Por tanto, el Hg^{2+} es el ácido de Lewis y el CN^- es la base de Lewis.

Problema similar: 15.90.

Ejercicio Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en la reacción



$$Co^{3+}(ac) + 6NH_3(ac) \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}(ac)$$

Ecuaciones clave

- $K_w = [H^+][OH^-]$ (15.2) Constante del producto iónico del agua.
- $pH = -\log [H^+]$ (15.3) Definición del pH de una disolución.
- $pOH = -\log [OH^-]$ (15.4) Definición del pOH de una disolución.
- $pH + pOH = 14.00$ (15.5) Otra forma de la ecuación (15.2).
- $\text{porcentaje de ionización} = \dfrac{\text{concentración del ácido ionizado en el equilibrio}}{\text{concentración inicial del ácido}} \times 100\%$ (15.6)
- $K_aK_b = K_w$ (15.7) Relación entre las constantes de ionización ácida y básica de un par conjugado ácido-base.

Resumen de hechos y conceptos

1. Los ácidos de Brønsted donan protones y las bases de Brønsted aceptan protones. Ésta es la definición a la que normalmente se refieren los términos "ácido" y "base".
2. La acidez de una disolución acuosa se expresa como su pH, que se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno (en mol/L).
3. A 25°C, una disolución ácida tiene un pH < 7, una disolución básica tiene un pH > 7, y una disolución neutra tiene un pH = 7.
4. Los siguientes ácidos se clasifican como ácidos fuertes en disolución acuosa: $HClO_4$, HI, HBr, HCl, H_2SO_4 (primera etapa de ionización) y HNO_3. Las bases fuertes en disolución acuosa incluyen los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos (excepto el berilio).
5. La constante de ionización ácida K_a aumenta al incrementarse la fuerza del ácido. De forma semejante, la K_b expresa la fuerza de las bases.
6. El porcentaje de ionización es otra forma de medir la fuerza de los ácidos. Cuanto más diluida es una disolución de un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.
7. El producto de la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada es igual a la constante del producto iónico del agua.
8. Las fuerzas relativas de los ácidos se explican cualitativamente en términos de su estructura molecular.

9. La mayoría de las sales son electrólitos fuertes que se disocian por completo en sus iones cuando se disuelven. La reacción de estos iones con el agua, denominada hidrólisis de la sal, puede producir disoluciones ácidas o básicas. En la hidrólisis de una sal, las bases conjugadas de los ácidos débiles forman disoluciones básicas en tanto que los ácidos conjugados de las bases débiles producen disoluciones ácidas.
10. Los iones metálicos pequeños con cargas elevadas, como el Al^{3+} y el Fe^{3+}, se hidrolizan para formar disoluciones ácidas.
11. La mayoría de los óxidos pueden clasificarse como ácidos, básicos o anfóteros. Los hidróxidos metálicos pueden ser básicos o anfóteros.
12. Los ácidos de Lewis aceptan pares de electrones y las bases de Lewis donan pares de electrones. La expresión "ácido de Lewis" por lo general se utiliza para sustancias que están en posibilidad de aceptar pares de electrones pero que no contienen átomos de hidrógeno ionizables.

Palabras clave

Preguntas y problemas[2]

Ácidos y bases de Brønsted

Preguntas de repaso

15.1 Defina los ácidos y bases de Brønsted. Dé un ejemplo de un par conjugado en una reacción ácido-base.

15.2 Para que una especie actúe como base de Brønsted, uno de sus átomos debe tener un par de electrones libre. Explique la razón de este requisito.

Problemas

15.3 Clasifique cada una de las siguientes especies como ácido o base de Brønsted, o como ambos: *a)* H_2O, *b)* OH^-, *c)* H_3O^+, *d)* NH_3, *e)* NH_4^+, *f)* NH_2^-, *g)* NO_3^-, *h)* CO_3^{2-}, *i)* HBr, *j)* HCN.

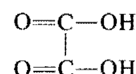
15.4 Escriba las fórmulas de las bases conjugadas de los siguientes ácidos: *a)* HNO_2, *b)* H_2SO_4, *c)* H_2S, *d)* HCN, *e)* HCOOH (ácido fórmico).

15.5 Identifique los pares conjugados ácido-base en cada una de las siguientes reacciones:
a) $CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^-$
b) $HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
c) $H_2PO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + NH_4^+$
d) $HClO + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + ClO^-$
e) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

15.6 Escriba la fórmula del ácido conjugado de cada una de las siguientes bases: *a)* HS^-, *b)* HCO_3^-, *c)* CO_3^{2-}, *d)* $H_2PO_4^-$, *e)* HPO_4^{2-}, *f)* PO_4^{3-}, *g)* HSO_4^-, *h)* SO_4^{2-}, *i)* SO_3^{2-}.

[2] A menos que se indique otra cosa, se supone que la temperatura es 25°C.

15.7 El ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) tiene la siguiente estructura:



Una disolución de ácido oxálico contiene las siguientes especies en concentraciones variables: $C_2H_2O_4$, $C_2HO_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ y H^+. *a)* Dibuje las estructuras de Lewis de $C_2HO_4^-$ y de $C_2O_4^{2-}$. *b)* ¿Cuáles de las cuatro especies anteriores pueden actuar sólo como ácidos, cuáles sólo como bases y cuáles como ácidos y como bases?

15.8 Escriba la fórmula de la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos: *a)* $CH_2ClCOOH$, *b)* HIO_4, *c)* H_3PO_4, *d)* $H_2PO_4^-$, *e)* HPO_4^{2-}, *f)* H_2SO_4, *g)* HSO_4^-, *h)* HIO_3, *i)* HSO_3^-, *j)* NH_4^+, *k)* H_2S, *l)* HS^-, *m)* HClO.

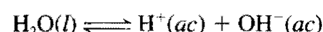
Las propiedades ácido-base del agua

Preguntas de repaso

15.9 ¿Qué es la constante del producto iónico del agua?

15.10 Escriba una ecuación que relacione $[H^+]$ y $[OH^-]$ en disolución a 25°C.

15.11 La constante del producto iónico del agua es 1.0×10^{-14} a 25°C y 3.8×10^{-14} a 40°C. El proceso directo,



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

¿es endotérmico o exotérmico?

El pH: una medida de la acidez

Preguntas de repaso

15.12 Defina el pH. ¿Por qué los químicos prefieren hablar acerca de la acidez de una disolución en términos del pH, en vez de hacerlo en términos de la concentración del ion hidrógeno, $[H^+]$?

15.13 El pH de una disolución es 6.7. Sólo a partir de esta aseveración, ¿se puede concluir que la disolución es ácida? Si no, ¿qué información adicional se necesita? ¿Es posible que el pH de una disolución tenga un valor de cero o ser negativo? De ser así, dé ejemplos para mostrar estos valores.

15.14 Defina el pOH. Escriba la ecuación que relaciona el pH con el pOH.

Problemas

15.15 Calcule la concentración de iones OH^- en una disolución de HCl 1.4×10^{-3} *M*.

15.16 Calcule la concentración de iones H^+ en una disolución de NaOH 0.62 *M*.

15.17 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: *a)* HCl 0.0010 *M*, *b)* KOH 0.76 *M*.

15.18 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: *a)* $Ba(OH)_2$ 2.8×10^{-4} *M*, *b)* HNO_3 5.2×10^{-4} *M*.

15.19 Calcule la concentración de iones hidrógeno, en mol/L, para las disoluciones con los siguientes valores de pH: *a)* 2.42, *b)* 11.21, *c)* 6.96, *d)* 15.00.

15.20 Calcule la concentración de iones hidrógeno, en mol/L, para cada una de las siguientes disoluciones: *a)* una disolución cuyo pH es 5.20, *b)* una disolución cuyo pH es 16.00, *c)* una disolución cuya concentración de hidróxido es 3.7×10^{-9} *M*.

15.21 Complete la siguiente tabla para una disolución:

pH	$[H^+]$	La disolución es
<7		
	$<1.0 \times 10^{-7}$ *M*	
		Neutra

15.22 Complete con la palabra *ácida*, *básica* o *neutra*, para las siguientes disoluciones:
a) pOH > 7; la disolución es
b) pOH = 7; la disolución es
c) pOH < 7; la disolución es

15.23 El pOH de una disolución es 9.40. Calcule la concentración de iones hidrógeno de la disolución.

15.24 Calcule el número de moles de KOH que hay en 5.50 mL de una disolución de KOH 0.360 *M*. ¿Cuál es el pOH de la disolución?

15.25 ¿Qué cantidad de NaOH (en gramos) se necesita para preparar 546 mL de una disolución con un pH de 10.00?

15.26 Se prepara una disolución disolviendo 18.4 g de HCl en 662 mL de agua. Calcule el pH de la disolución. (Suponga que el volumen permanece constante.)

Fuerza de los ácidos y de las bases

Preguntas de repaso

15.27 Explique cuál es el significado de la fuerza de un ácido.

15.28 Sin remitirse al texto, escriba la fórmula de cuatro ácidos fuertes y cuatro ácidos débiles.

15.29 ¿Cuál es el ácido más fuerte y la base más fuerte que pueden existir en agua?

15.30 El H_2SO_4 es un ácido fuerte, pero el HSO_4^- es un ácido débil. Explique la diferencia de la fuerza de estas dos especies relacionadas.

Problemas

15.31 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido fuerte o débil: *a)* HNO_3, *b)* HF, *c)* H_2SO_4, *d)* HSO_4^-, *e)* H_2CO_3, *f)* HCO_3^-, *g)* HCl, *h)* HCN, *i)* HNO_2.

15.32 Clasifique cada una de las siguientes especies como una base débil o fuerte: *a)* LiOH, *b)* CN^-, *c)* H_2O, *d)* ClO_4^-, *e)* NH_2^-.

15.33 ¿Cuál(es) de las siguientes aseveraciones concernientes a una disolución de un ácido débil HA 0.10 *M* es(son) cierta(s)?
a) El pH es 1.00.
b) $[H^+] \gg [A^-]$
c) $[H^+] = [A^-]$
d) El pH es menor que 1.

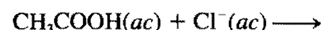
15.34 ¿Cuál(es) de las siguientes aseveraciones concernientes a una disolución de un ácido fuerte HA 1.0 *M* es(son) cierta(s)?
a) $[A^-] > [H^+]$
b) El pH es 0.00.
c) $[H^+] = 1.0$ *M*
d) $[HA] = 1.0$ *M*

15.35 Prediga la dirección que predomina en esta reacción:



$$F^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(ac) + OH^-(ac)$$

15.36 Prediga si la siguiente reacción procederá de izquierda a derecha en una proporción medible:



$$CH_3COOH(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow$$

Ácidos débiles y la constante de ionización ácida

Preguntas de repaso

15.37 ¿Qué indica la constante de ionización respecto de la fuerza de un ácido?

15.38 Señale los factores de los que depende la K_a de un ácido débil.

15.39 ¿Por qué por lo general no se registran los valores de K_a para los ácidos fuertes, como HCl y HNO_3? ¿Por qué es necesario especificar la temperatura cuando se dan los valores de K_a?

15.40 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto? *a)* HCOOH 0.40 *M*, *b)* $HClO_4$ 0.40 *M*, *c)* CH_3COOH 0.40 *M*.

Problemas

15.41 La K_a del ácido benzoico es 6.5×10^{-5}. Calcule el pH de una disolución de ácido benzoico 0.10 *M*.

15.42 Se disuelve una muestra de 0.0560 g de ácido acético en la cantidad suficiente de agua para preparar 50.0 mL de disolución. Calcule las concentraciones de H^+, CH_3COO^- y CH_3COOH en el equilibrio. (K_a para el ácido acético = 1.8×10^{-5}.)

15.43 El pH de una disolución ácida es 6.20. Calcule la K_a del ácido. La concentración del ácido es 0.010 *M*.

15.44 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) cuyo pH, en el equilibrio, es 3.26?

15.45 Calcule el porcentaje de ionización del ácido benzoico en las siguientes concentraciones: *a)* 0.20 *M*, *b)* 0.00020 *M*.

15.46 Calcule el porcentaje de ionización del ácido fluorhídrico en las siguientes concentraciones: *a)* 0.60 *M*, *b)* 0.0046 *M*, *c)* 0.00028 *M*. Comente respecto de las tendencias.

15.47 En una disolución un ácido monoprótico 0.040 *M* está ionizado en 14%. Calcule la constante de ionización del ácido.

15.48 *a)* Calcule el porcentaje de ionización de una disolución de ácido acetilsalicílico (aspirina) 0.20 *M*, que es monoprótico, para el cual $K_a = 3.0 \times 10^{-4}$. *b)* El pH del jugo gástrico del estómago de cierto individuo es 1.00. Después de haber ingerido algunas tabletas de aspirina, la concentración de ácido acetilsalicílico en su estómago es de 0.20 *M*. Calcule el porcentaje de ionización del ácido en esas condiciones. ¿Qué efecto tiene el ácido no ionizado sobre las membranas que recubren el estómago? (*Sugerencia*: véase la sección "La química en acción" de la página 638.)

Bases débiles y la constante de ionización básica

Preguntas de repaso

15.49 Utilice el NH_3 para ejemplificar lo que se entiende por fuerza de una base.

15.50 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tendrá un pH más alto? *a)* NH_3 0.20 *M*, *b)* NaOH 0.20 *M*.

Problemas

15.51 Calcule el pH para cada una de las siguientes disoluciones: *a)* NH_3 0.10 *M*, *b)* C_5H_5N (piridina) 0.050 *M*.

15.52 El pH de una disolución de una base débil 0.30 *M* es 10.66. ¿Cuál es la K_b de la base?

15.53 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de amoniaco cuyo pH es 11.22?

15.54 En una disolución de NH_3 0.080 *M*, ¿qué porcentaje de NH_3 está presente como NH_4^+?

La relación entre las constantes de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas

Preguntas de repaso

15.55 Escriba la ecuación que relaciona la K_a de un ácido débil y la K_b de su base conjugada. Utilice el NH_3 y su ácido conjugado, NH_4^+, para derivar la relación entre K_a y K_b.

15.56 ¿Qué se concluye respecto de las fuerzas relativas de un ácido débil y su base conjugada a partir de la relación $K_aK_b = K_w$?

Ácidos dipróticos y polipróticos

Preguntas de repaso

15.57 El ácido carbónico es un ácido diprótico. Explique qué significa.

15.58 Escriba todas las especies (excepto el agua) que están presentes en una disolución de ácido fosfórico. Indique cuáles especies pueden actuar como ácidos de Brønsted, cuáles como bases de Brønsted y cuáles como ácido de Brønsted y como base de Brønsted.

Problemas

15.59 La primera y la segunda constantes de ionización de un ácido diprótico H_2A a cierta temperatura son K_{a_1} y K_{a_2}. ¿En qué condiciones se cumplirá que $[A^{2-}] = K_{a_2}$?

15.60 Compare el pH de una disolución de HCl 0.040 *M* con el de una disolución de H_2SO_4 0.040 *M*.

15.61 ¿Cuáles son las concentraciones de HSO_4^-, SO_4^{2-} y H^+ en una disolución de $KHSO_4$ 0.20 *M*? (*Sugerencia*: el H_2SO_4 es un ácido fuerte; para el HSO_4^-, $K_a = 1.3 \times 10^{-2}$.)

15.62 Calcule las concentraciones de H^+, HCO_3^- y CO_3^{2-} en una disolución de H_2CO_3 0.025 *M*.

La estructura molecular y la fuerza de los ácidos

Preguntas de repaso

15.63 Señale cuatro factores que afectan la fuerza de un ácido.

15.64 ¿Cómo depende la fuerza de un oxiácido de la elec tronegatividad y del número de oxidación del átomo central?

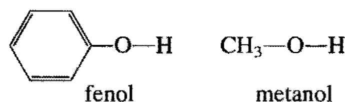
Problemas

15.65 Prediga la fuerza ácida de los siguientes compuestos: H_2O, H_2S y H_2Se.

15.66 Compare la fuerza de los siguientes pares de ácidos: *a)* H_2SO_4 y H_2SeO_4, *b)* H_3PO_4 y H_3AsO_4.

15.67 ¿Cuál de los siguientes ácidos es más fuerte: CH_3COOH o $CH_2ClCOOH$? Explique la elección. (*Sugerencia*: el cloro es más electronegativo que el hidrógeno. ¿Cómo puede verse afectada la ionización del ácido por la presencia del cloro?)

15.68 Considere los siguientes compuestos:



Experimentalmente se encuentra que el fenol es un ácido más fuerte que el metanol. Explique esta diferencia en función de las estructuras de las bases conjugadas. (*Sugerencia*: una base conjugada más estable favorece la ionización. En este caso, sólo una de las bases conjugadas puede estabilizarse por resonancia.)

Propiedades ácido-base de las sales en disolución

Preguntas de repaso

15.69 Defina la hidrólisis de una sal. Clasifique las sales de acuerdo con su efecto sobre el pH de una disolución.

15.70 Explique por qué los iones metálicos pequeños con cargas altas son capaces de hidrolizarse.

15.71 El Al^{3+} no es un ácido de Brønsted, pero el $Al(H_2O)_6^{3+}$ sí lo es. Explique la razón.

15.72 Especifique cuáles de las siguientes sales se hidrolizan: KF, $NaNO_3$, NH_4NO_2, $MgSO_4$, KCN, C_6H_5COONa, RbI, Na_2CO_3, $CaCl_2$, HCOOK.

15.73 Prediga el pH (> 7, < 7 o ≈ 7) de las disoluciones acuosas que contienen las siguientes sales: *a)* KBr, *b)* $Al(NO_3)_3$, *c)* $BaCl_2$, *d)* $Bi(NO_3)_3$.

15.74 De los iones de los metales alcalinotérreos, ¿cuáles se hidrolizan?

Problemas

15.75 Cierta sal MX (que contiene los iones M^+ y X^-) se disuelve en agua y el pH de la disolución resultante es 7.0. ¿Puede concluirse algo respecto de la fuerza del ácido y de la base de los que se deriva la sal?

15.76 En un experimento, un estudiante encuentra que los valores del pH de las disoluciones de tres sales de potasio, KX, KY y KZ 0.10 *M* son 7.0, 9.0 y 11.0, respectivamente. Acomode los ácidos HX, HY y HZ en orden de fuerza ácida creciente.

15.77 Calcule el pH de una disolución de CH_3COONa 0.36 *M*.

15.78 Calcule el pH de una disolución de NH_4Cl 0.42 *M*.

15.79 Prediga el pH (> 7, < 7 o ≈ 7) de una disolución de $NaHCO_3$.

15.80 Prediga si una disolución que contiene la sal K_2HPO_4 será ácida, neutra o básica.

Óxidos e hidróxidos ácidos y básicos

Preguntas de repaso

15.81 Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos, anfóteros o neutros: *a*) CO_2, *b*) K_2O, *c*) CaO, *d*) N_2O_5, *e*) CO, *f*) NO, *g*) SnO_2, *h*) SO_3, *i*) Al_2O_3, *j*) BaO.

15.82 Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones entre: *a*) CO_2 y NaOH(*ac*), *b*) Na_2O y HNO_3(*ac*).

Problemas

15.83 Explique por qué los óxidos de los metales tienden a ser básicos si el número de oxidación del metal es bajo, y son ácidos cuando el número de oxidación del metal es alto. (*Sugerencia*: los compuestos metálicos en los que el número de oxidación de los metales es bajo, son más iónicos que aquellos en los que el número de oxidación de los metales es alto.)

15.84 Acomode los óxidos de cada uno de los siguientes grupos en orden de basicidad creciente: *a*) K_2O, Al_2O_3, BaO, *b*) CrO_3, CrO, Cr_2O_3.

15.85 El $Zn(OH)_2$ es un hidróxido anfótero. Escriba las ecuaciones iónicas balanceadas que muestren su reacción con *a*) HCl, *b*) NaOH [el producto es $Zn(OH)_4^{2-}$].

15.86 El $Al(OH)_3$ es un compuesto insoluble. Se disuelve en un exceso de una disolución de NaOH. Escriba una ecuación iónica balanceada para esta reacción. ¿A qué tipo de reacción corresponde?

Ácidos y bases de Lewis

Preguntas de repaso

15.87 ¿Cuáles son las definiciones de ácidos y bases de Lewis? ¿Por qué son más generales que las definiciones de Brønsted?

15.88 En función de orbitales y distribuciones electrónicas, ¿qué debe estar presente en una molécula o ion para actuar como ácido de Lewis? (Utilice el H^+ y el BF_3 como ejemplos.) ¿Qué debe estar presente para que una molécula o ion actúe como una base de Lewis? (Utilice el OH^- y el NH_3 como ejemplos.)

Problemas

15.89 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido de Lewis o como una base de Lewis: *a*) CO_2, *b*) H_2O, *c*) I^-, *d*) SO_2, *e*) NH_3, *f*) OH^-, *g*) H^+, *h*) BCl_3.

15.90 Describa la siguiente reacción de acuerdo con la teoría de ácidos y bases de Lewis:



$$AlCl_3(s) + Cl^-(ac) \longrightarrow AlCl_4^-(ac)$$

15.91 ¿Cuál debe ser considerado un ácido de Lewis más fuerte: *a*) BF_3 o BCl_3, *b*) Fe^{2+} o Fe^{3+}? Explique.

15.92 Todos los ácidos de Brønsted son ácidos de Lewis, pero la aseveración contraria no es cierta. Dé dos ejemplos de ácidos de Lewis que no sean ácidos de Brønsted.

Problemas adicionales

15.93 La K_a del ácido fórmico es 1.7×10^{-4} a 25°C. ¿El ácido será más fuerte o más débil a 40°C? Explique.

15.94 Una reacción característica entre un antiácido y el ácido clorhídrico del jugo gástrico es



$$NaHCO_3(s) + HCl(ac) \rightleftharpoons NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Calcule el volumen de CO_2 (en L) generado a partir de 0.350 g de $NaHCO_3$ y jugo gástrico en exceso a 1.00 atm y 37.0°C.

15.95 ¿En cuál de los siguientes casos la adición de un volumen igual de NaOH 0.60 *M* produciría una disolución con menor pH? *a*) agua, *b*) HCl 0.30 *M*, *c*) KOH 0.70 *M*, *d*) $NaNO_3$ 0.40 *M*.

15.96 El pH de una disolución de un ácido monoprótico 0.0642 *M* es 3.86. ¿Se trata de un ácido fuerte?

15.97 Al igual que el agua, el amoniaco líquido presenta autoionización:



$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

a) Identifique los ácidos de Brønsted y las bases de Brønsted en esta reacción. *b*) ¿Cuáles especies corresponden a H^+ y OH^- y cuál es la condición para una disolución neutra?

15.98 Sean HA y HB dos ácidos débiles, aunque HB es el más fuerte de los dos. ¿Será necesario mayor volumen de una disolución de NaOH 0.10 *M* para neutralizar 50.0 mL de HB 0.10 *M* que para neutralizar 50.0 mL de HA 0.10 *M*?

15.99 Una disolución contiene un ácido débil monoprótico HA y su sal de sodio NaA, ambas en una concentración 0.1 *M*. Demuestre que $[OH^-] = K_w/K_a$.

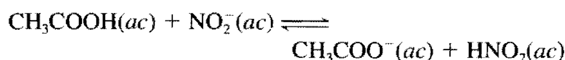
15.100 Los tres óxidos de cromo comunes son CrO, Cr_2O_3 y CrO_3. Si el Cr_2O_3 es anfótero, ¿qué se puede decir respecto de las propiedades ácido-base del CrO y del CrO_3?

15.101 Utilice los datos de la tabla 15.3 para calcular la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



$$HCOOH(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons HCOO^-(ac) + H_2O(l)$$

15.102 Utilice los datos de la tabla 15.3 para calcular la constante de equilibrio de la siguiente reacción:



$$CH_3COOH(ac) + NO_2^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HNO_2(ac)$$

15.103 La mayoría de los hidruros de los metales del grupo 1A y del grupo 2A son iónicos (las excepciones son BeH_2 y MgH_2, que son compuestos covalentes). *a)* Describa la reacción entre el ion hidruro (H^-) y el agua, en función de una reacción ácido-base de Brønsted. *b)* La misma reacción también puede clasificarse como una reacción redox. Identifique los agentes oxidante y reductor.

15.104 Calcule el pH de una disolución de acetato de amonio (CH_3COONH_4) 0.20 *M*.

15.105 La novocaína, utilizada por los dentistas como anestésico local, es una base débil ($K_b = 8.91 \times 10^{-6}$). ¿Cuál es la proporción de la concentración de la base y su ácido en el plasma sanguíneo (pH = 7.40) de un paciente?

15.106 ¿Cuál de las siguientes es una base más fuerte: NF_3 o NH_3? (*Sugerencia*: el F es más electronegativo que el H.)

15.107 ¿Cuál de las siguientes es una base más fuerte: NH_3 o PH_3? (*Sugerencia*: el enlace N—H es más fuerte que el enlace P—H.)

15.108 El producto iónico del D_2O es 1.35×10^{-15} a 25°C. *a)* Calcule el pD si pD = –log [D^+]. *b)* ¿Para qué valores de pD será ácida una disolución en D_2O? *c)* Derive una relación entre pD y pOD.

15.109 Dé un ejemplo de *a)* un ácido débil que contenga átomos de oxígeno, *b)* un ácido débil que no contenga átomos de oxígeno, *c)* una molécula neutra que se comporte como un ácido de Lewis, *d)* una molécula neutra que se comporte como una base de Lewis, *e)* un ácido débil que contenga dos átomos de H ionizables, *f)* un par conjugado ácido-base en el que ambos reaccionen con HCl para formar dióxido de carbono gaseoso.

15.110 ¿Cuál es el pH de 250.0 mL de una disolución acuosa que contiene 0.616 g del ácido trifluorometanosulfónico (CF_3SO_3H), que es un ácido fuerte?

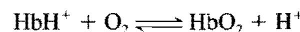
15.111 *a)* Utilice el modelo de RPECV para predecir la geometría del ion hidronio H_3O^+. *b)* El átomo de O del H_2O tiene dos pares de electrones libres y, en principio, puede aceptar dos iones H^+. Explique por qué no existe la especie H_4O^{2+}. De existir, ¿cuál sería su geometría?

15.112 El HF es un ácido débil, pero su fuerza aumenta con la concentración. Explique. (*Sugerencia*: el F^- reacciona con el HF para formar HF_2^-. La constante de equilibrio de esta reacción es 5.2 a 25°C.)

15.113 Cuando el cloro reacciona con el agua, la disolución resultante es ligeramente ácida y reacciona con el $AgNO_3$ para producir un precipitado blanco. Escriba las ecuaciones balanceadas que representen estas reacciones. Explique por qué los fabricantes de blanqueadores domésticos agregan bases como el NaOH a sus productos para aumentar su eficacia.

15.114 Cuando la concentración de un ácido fuerte no es sustancialmente mayor que 1.0×10^{-7} *M*, debe tomarse en cuenta la ionización del agua para el cálculo del pH de la disolución. *a)* Derive una expresión para el pH de una disolución de un ácido fuerte, que incluya la contribución de iones [H^+] provenientes del H_2O. *b)* Calcule el pH de una disolución de HCl 1.0×10^{-7} *M*.

15.115 La hemoglobina (Hb) es una proteína sanguínea responsable del transporte de oxígeno. Puede existir en forma protonada como HbH^+. La unión con el oxígeno se representa según la ecuación simplificada



$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+$$

a) ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en los pulmones, en donde la concentración de oxígeno es más elevada? *b)* En los tejidos corporales, donde las células liberan dióxido de carbono como resultado del metabolismo, la sangre es más ácida debido a la formación de ácido carbónico. ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en estas condiciones? *c)* Cuando una persona padece de hiperventilación, disminuye la concentración de CO_2 en su sangre. ¿Cómo afecta esto el equilibrio anterior? Con frecuencia, se le aconseja a una persona con hiperventilación que respire dentro de una bolsa de papel. ¿Por qué esta acción ayuda a la persona?

15.116 Calcule la concentración de todas las especies en una disolución de H_3PO_4 0.100 *M*.

15.117 En fase de vapor, las moléculas del ácido acético se asocian, en cierta proporción, para formar dímeros:



$$2CH_3COOH(g) \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2(g)$$

A 51°C la presión de vapor de un sistema de ácido acético es 0.0342 atm en un matraz de 360 mL. El vapor se condensa y se neutraliza con 13.8 mL de NaOH 0.0568 *M*. *a)* Calcule el grado de disociación (α) del dímero en estas condiciones:



$$(CH_3COOH)_2 \rightleftharpoons 2CH_3COOH$$

(*Sugerencia*: véase el problema 14.73 para el procedimiento general.) *b)* Calcule la constante de equilibrio K_p para la reacción de *a)*.

15.118 Calcule la concentración de todas las especies en una disolución de Na_2CO_3 0.100 *M*.

15.119 La constante de la ley de Henry para el CO_2 a 38°C es 2.28×10^{-3} mol/L · atm. Calcule el pH de una disolución de CO_2 a 38°C que esté en equilibrio con el gas a una presión parcial de 3.20 atm.

15.120 El ácido cianhídrico (HCN) es un ácido débil y un compuesto venenoso y mortal; se utiliza en estado gaseoso (como cianuro de hidrógeno) en la cámara de gases. ¿Por qué es peligroso poner en contacto el cianuro de sodio con ácidos (como el HCl) sin una ventilación apropiada?

15.121 ¿Cuántos gramos de NaCN se necesitan disolver en agua para obtener exactamente 250 mL de una disolución con un pH de 10.00?

15.122 Una disolución de ácido fórmico (HCOOH) tiene un pH de 2.53. ¿Cuántos gramos de ácido fórmico hay en 100.0 mL de la disolución?

15.123 Calcule el pH de 1 L de una disolución que contiene 0.150 moles de CH_3COOH y 0.100 moles de HCl.

15.124 Una muestra de 1.87 g de Mg reacciona con 80.0 mL de una disolución de HCl cuyo pH es –0.544. ¿Cuál es el pH de la disolución una vez que ha reaccionado todo el Mg? Suponga que el volumen permanece constante.

15.125 Suponga que se le proporcionan dos recipientes: uno contiene una disolución acuosa de un ácido fuerte (HA), y el otro una disolución acuosa de un ácido débil (HB), a la misma concentración. Describa cómo compararía la fuerza

de estos dos ácidos mediante *a*) la medición del pH, *b*) la medición de la conductividad eléctrica, *c*) el estudio de la velocidad del desprendimiento de hidrógeno gaseoso cuando se hacen reaccionar estas disoluciones con un metal activo, como Mg o Zn.

15.126 Utilice el principio de Le Châtelier para predecir el efecto de los siguientes cambios sobre la proporción de la hidrólisis de una disolución de nitrito de sodio ($NaNO_2$): *a*) cuando se agrega HCl, *b*) cuando se agrega NaOH, *c*) cuando se agrega NaCl, *d*) se diluye la disolución.

15.127 Describa la hidratación del SO_2 como una reacción ácido-base de Lewis. (*Sugerencia*: consulte el estudio de la hidratación del CO_2 de la página 637.)

15.128 El desagradable olor del pescado se debe principalmente a compuestos orgánicos (RNH_2) que contienen un grupo amino $—NH_2$, donde R representa al resto de la molécula. Las aminas, al igual que el amoniaco, son bases. Explique por qué al poner un poco de jugo de limón sobre el pescado se reduce su olor, en gran medida.

15.129 Una disolución de metilamina (CH_3NH_2) tiene un pH de 10.64. ¿Cuántos gramos de metilamina hay en 100.0 mL de la disolución?

15.130 Una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.400 *M* se congela a −0.758°C. Calcule la K_a del ácido a dicha temperatura. (*Sugerencia*: suponga que la molaridad es igual a la molalidad. Haga los cálculos con tres cifras significativas y redondee a dos para el valor de K_a.)

15.131 Tanto el ion amiduro (NH_2^-) como el ion nitruro (N^{3-}) son bases más fuertes que el ion hidróxido y, por tanto, no existen en disoluciones acuosas. *a*) Escriba ecuaciones que muestren las reacciones de estos iones con el agua e identifique el ácido y la base de Brønsted en cada caso. *b*) ¿Cuál de las dos es una base más fuerte?

15.132 La concentración del dióxido de azufre atmosférico (SO_2) en cierta región es 0.12 ppm en volumen. Calcule el pH del agua de lluvia como consecuencia de este contaminante. Suponga que la disolución del SO_2 no cambia su presión.

15.133 El hipoclorito de calcio [$Ca(OCl)_2$] se utiliza como desinfectante para las albercas. Cuando se disuelve en agua produce ácido hipocloroso



$$Ca(OCl)_2(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2HClO(ac) + Ca(OH)_2(s)$$

el cual se ioniza como sigue:



$$HClO(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + ClO^-(ac) \quad K_a = 3.0 \times 10^{-8}$$

Tanto el HClO como el ClO^- son agentes oxidantes fuertes por lo que son capaces de matar a las bacterias destruyendo sus componentes celulares. Sin embargo, una concentración demasiado elevada de HClO causa irritación ocular a los nadadores y, una concentración muy alta de ClO^- hace que los iones se descompongan con la luz solar. El pH recomendado para el agua de las albercas es de 7.8. Calcule el porcentaje de las especies anteriores presentes en este pH.

15.134 Explique la acción de la sal de olor, que es el carbonato de amonio [$(NH_4)_2CO_3$]. (*Sugerencia*: la delgada capa de la disolución acuosa que recubre el conducto nasal es ligeramente básica.)

15.135 Aproximadamente la mitad del ácido clorhídrico que se produce anualmente en Estados Unidos (3 000 millones de libras) se utiliza para la limpieza de metales. Este proceso implica la remoción de las capas de óxido metálico de la superficie de modo que quede preparada para el acabado con recubrimientos. *a*) Escriba la ecuación global y la ecuación iónica neta para la reacción entre el óxido de hierro(III), que representa la capa de herrumbre del hierro, con el HCl. Identifique el ácido y la base de Brønsted. *b*) El ácido clorhídrico también se utiliza para eliminar el sarro (principalmente formado por $CaCO_3$) de las tuberías para agua (véase la página 112). El ácido clorhídrico reacciona con el carbonato de calcio en dos etapas; en la primera etapa se forma el ion bicarbonato que, posteriormente, reacciona para formar dióxido de carbono. Escriba las ecuaciones para estas dos etapas y para la reacción total. *c*) El ácido clorhídrico se utiliza en la recuperación de petróleo del subsuelo. Debido a que disuelve las rocas (principalmente de $CaCO_3$), el petróleo fluye con mayor facilidad. Durante un proceso se inyecta en un pozo petrolero una disolución al 15% (en masa) de HCl para disolver las rocas. Si la densidad de la disolución del ácido es 1.073 g/mL, ¿cuál es el pH de la disolución?

Respuestas a los ejercicios

15.1 1) H_2O (ácido) y OH^- (base); 2) HCN (ácido) y CN^- (base). **15.2** 7.7×10^{-15} *M*. **15.3** 0.12. **15.4** 4.7×10^{-4} *M*. **15.5** 7.40. **15.6** 12.56. **15.7** Menor que 1. **15.8** 2.09. **15.9** 2.2×10^{-6}. **15.10** 12.03. **15.11** $[C_2H_2O_4] = 0.11$ *M*, $[C_2HO_4^-] = 0.086$ *M*, $[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$ *M*, $[H^+] = 0.086$ *M*. **15.12** H_3PO_3. **15.13** 8.58. **15.14** 3.09. **15.15** *a*) pH ≈ 7, *b*) pH > 7, *c*) pH < 7, *d*) pH > 7. **15.16** Ácido de Lewis: Co^{3+}; base de Lewis: NH_3.

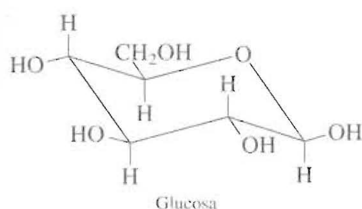


Misterio químico

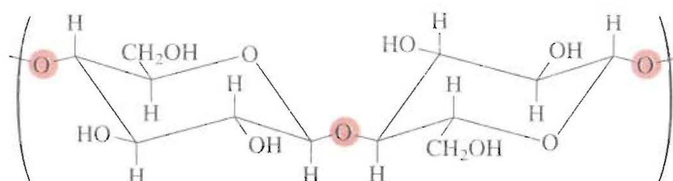
La descomposición de los papeles

Los bibliotecarios están preocupados por sus libros. Muchos de los libros antiguos de sus colecciones se desintegran poco a poco. De hecho, la situación es tan mala que cerca de un tercio de los libros de la Biblioteca del Congreso de Estados Unidos no puede utilizarse porque las hojas son demasiado frágiles. ¿Por qué se deterioran los libros?

Hasta finales del siglo XVIII, prácticamente todo el papel que se producía en el hemisferio occidental era hecho de fibra de lino o algodón, los cuales son, en mayor parte, celulosa. La celulosa es un polímero de unidades de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) unidas en una forma específica:



Glucosa



Una porción de la celulosa

Conforme la demanda de papel creció, la pulpa de la madera sustituyó dichas fibras como fuente de celulosa. La pulpa de la madera también contiene lignina, un polímero orgánico que confiere rigidez al papel, pero que se oxida con facilidad, con lo cual el papel se decolora. El papel hecho de pulpa de madera que no ha sido tratada para eliminar la lignina se utiliza para libros y periódicos cuya preservación no es importante.

Otro problema con el papel hecho con pulpa de madera es la porosidad. Los pequeños orificios de la superficie del papel absorben la tinta de la imprenta y la expanden sobre un área mayor que la necesaria. Para prevenir la expansión de la tinta, en algunos papeles se aplica un recubrimiento de sulfato de aluminio [$Al_2(SO_4)_3$] y una resina para sellar los orificios. Este proceso, denominado apreste, da como resultado una superficie suave. La diferencia entre los papeles que han recibido este tratamiento y los que no lo han recibido se percibe al tocar la superficie de un periódico y la de esta página. (O intente escribir en ellos con un plumín de punta especial.) Se eligió el sulfato de aluminio para el tratamiento porque es incoloro y barato. Debido a que el papel sin el tratamiento no se deshace, el sulfato de aluminio debe ser el responsable de su lento deterioro. Pero ¿cómo?



Papeles dañados por ácidos.

Pistas químicas

1. Cuando los libros que contienen papel "tratado" se almacenan en un ambiente muy húmedo, el $Al_2(SO_4)_3$ absorbe la humedad, lo que con el tiempo lleva a la producción de iones H^+. Los iones H^+ catalizan la hidrólisis de la celulosa atacando a los átomos de oxígeno de la celulosa que aparecen sombreados (véase el diagrama de la celulosa en la página anterior). La larga cadena de unidades de glucosa se rompe en unidades independientes, lo que da como resultado la desintegración del papel. Escriba las ecuaciones para la producción de iones H^+ a partir del $Al_2(SO_4)_3$.
2. Para prevenir la desintegración de los papeles, la solución obvia es tratarlos con una base. Sin embargo, tanto el NaOH (una base fuerte) como el NH_3 (una base débil), no son buenas opciones. Sugiera cómo se podrían utilizar estas sustancias para neutralizar el ácido en el papel y describa sus inconvenientes.
3. Después de muchas pruebas, los químicos han desarrollado un compuesto que estabiliza al papel: dietilzinc [$Zn(C_2H_5)_2$]. El dietilzinc es volátil por lo que puede rociarse sobre los libros. Reacciona con agua para formar óxido de zinc (ZnO) y etano gaseoso (C_2H_6). *a*) Escriba una ecuación para esta reacción. *b*) El ZnO es un óxido anfótero. ¿Cómo reacciona con los iones H^+?
4. Una desventaja del dietilzinc es su alta inflamabilidad en el aire. Por tanto, se debe evitar la presencia de oxígeno cuando se aplica este compuesto. ¿Cómo se puede eliminar el oxígeno de un cuarto antes de rociar el dietilzinc sobre montones de libros en una biblioteca?
5. Actualmente, a los papeles se les da un tratamiento con dióxido de titanio (TiO_2), el cual, al igual que el ZnO, es un compuesto blanco no tóxico que no cataliza la hidrólisis de la celulosa. ¿Cuál es la ventaja del TiO_2 sobre el ZnO?



Las estalactitas, que parecen de hielo, crecen hacia abajo; las estalagmitas crecen hacia arriba como columnas. Pueden pasar cientos de años para que se formen estas estructuras compuestas principalmente de $CaCO_3$.

CAPÍTULO 16

Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad

Introducción

En el presente capítulo se continuará con el estudio de las reacciones de los ácidos y las bases. Se analizarán las valoraciones ácido-base y la acción de los amortiguadores. También se estudiará otro tipo de equilibrio acuoso, el que se establece entre un compuesto ligeramente soluble y sus respectivos iones en disolución.

16.1 Comparación entre los equilibrios homogéneo y heterogéneo en disolución

En el capítulo 15 se vio que los ácidos y las bases débiles nunca se ionizan por completo en el agua. Por ejemplo, una disolución de un ácido débil en equilibrio contiene tanto el ácido no ionizado como los iones H^+ y la base conjugada. No obstante, todas estas especies están disueltas, por lo que el sistema es un ejemplo característico de equilibrio homogéneo (véase el capítulo 14).

Existe otro tipo de reacción en equilibrio en la que se disuelven y precipitan compuestos ligeramente solubles. Tales procesos son ejemplos de equilibrios heterogéneos, es decir, los componentes de la reacción están presentes en más de una fase. Este tipo de equilibrio se analizará en la segunda parte de este capítulo.

16.2 Efecto del ion común

El estudio de los procesos de ionización ácido-base e hidrólisis de sales, considerados en el capítulo 15, se restringió a disoluciones que contienen un solo soluto. Aquí se analizarán las propiedades ácido-base de disoluciones de dos solutos que contienen el mismo ion (catión o anión), denominado *ion común.*

La presencia de un ion común suprime la ionización de un ácido o de una base débiles. Por ejemplo, cuando el acetato de sodio y el ácido acético se disuelven en la misma disolución, se disocian y se ionizan formando iones CH_3COO^-:



$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(ac) + Na^+(ac)$$

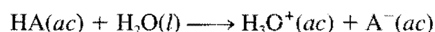


$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

El CH_3COONa es un electrólito fuerte, por lo que se disocia por completo en la disolución, mientras que el CH_3COOH es un ácido débil, y se ioniza sólo en parte. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la adición de iones CH_3COO^- provenientes del CH_3COONa a una disolución de CH_3COOH suprime la ionización del ácido (es decir, desplaza el equilibrio hacia la izquierda), por lo que disminuye la concentración de iones hidrógeno. En consecuencia, una disolución que contenga CH_3COOH y CH_3COONa será *menos* ácida que aquella que sólo contenga CH_3COOH a la misma concentración. El desplazamiento del equilibrio de ionización del ácido acético se debe a los iones acetato de la sal. El CH_3COO^- es el ion común porque lo aportan tanto el CH_3COOH como el CH_3COONa.

El ***efecto del ion común*** *es el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta.* Este efecto influye en el pH de una disolución y en la solubilidad de una sal poco soluble (que se analizará después en este capítulo). En este apartado se estudiará el efecto del ion común y su relación con el pH de una disolución. Conviene tener en cuenta que, a pesar de su nombre particular, el efecto del ion común es sólo un caso especial del principio de Le Châtelier.

Por ejemplo, examinemos el pH de una disolución que contiene un ácido débil, HA, y una sal soluble del ácido, digamos, NaA. Se comienza por escribir



$$HA(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

o simplemente



$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$$

La constante de ionización K_a está dada por

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{16.1}$$

Esta ecuación se puede reordenar como

$$[H^+] = \frac{K_a[HA^-]}{[A^-]}$$

Al tomar el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación, se tiene

$$-\log[H^+] = -\log K_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]}$$

o

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Así que

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \tag{16.2}$$

donde

$$\text{p}K_a = -\log K_a \tag{16.3}$$

El $\text{p}K_a$ se relaciona con K_a del mismo modo que el pH se relaciona con $[H^+]$. Recuerde que entre más fuerte sea el ácido (es decir, entre mayor sea K_a), menor será el $\text{p}K_a$.

La ecuación (16.3) se conoce como *ecuación de Henderson-Hasselbalch,* cuya forma más general es

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \tag{16.4}$$

En este ejemplo, HA es el ácido y A^- es la base conjugada, de tal modo que si se conocen la K_a del ácido, las concentraciones de éste y de su sal, es posible calcular el pH de la disolución.

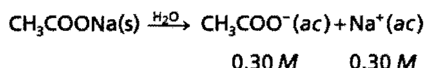
Es importante recordar que la ecuación de Henderson-Hasselbalch proviene de la expresión de la constante de equilibrio, y es válida sin que importe el origen de la base conjugada (es decir, puede provenir sólo del ácido o del ácido y de su sal).

En los problemas en los que hay un efecto de ion común, por lo general se dan las concentraciones iniciales de un ácido débil HA y de su sal, como NaA. Se puede despreciar la ionización del ácido y la hidrólisis de la sal, siempre y cuando las concentraciones de dichas especies sean razonablemente altas ($\geq 0.1\ M$). Esta aproximación es válida porque HA es un ácido débil, y la magnitud de la hidrólisis del ion A^- casi siempre es muy pequeña. Además, la presencia de A^- (proveniente de NaA) suprime la ionización de HA, y éste, a su vez, suprime la hidrólisis de A^-. Por esta razón, se supone que las concentraciones *iniciales* son iguales a las concentraciones de equilibrio tanto en la ecuación (16.1) como en la (16.4).

En el siguiente ejemplo se calcula el pH de una disolución que tiene un ion común.

Ejemplo 16.1 *a*) Calcule el pH de una disolución que contiene CH_3COOH 0.20 *M* y CH_3COONa 0.30 *M*. *b*) ¿Cuál sería el pH de la disolución de CH_3COOH 0.20 *M* si la sal no estuviera presente?

Razonamiento y solución *a*) El acetato de sodio es un electrólito fuerte, por lo que se disocia por completo en disolución.



$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(ac) + Na^+(ac)$$

$$0.30\,M \qquad 0.30\,M$$

Como se estableció antes, se supone que las concentraciones en equilibrio del ácido y de la base conjugada son iguales a las concentraciones iniciales, es decir,

$$[CH_3COOH] = 0.20\,M \quad \text{y} \quad [CH_3COO^-] = 0.30\,M$$

De la ecuación (16.1) se tiene

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

o

$$[H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$= \frac{(1.8 \times 10^{-5})(0.20)}{0.30} = 1.2 \times 10^{-5}\,M$$

Así que,

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] \\ &= -\log(1.2 \times 10^{-5}) \\ &= 4.92 \end{aligned}$$

El pH de la disolución también se puede calcular con la ecuación de Henderson-Hasselbalch. En este caso, es necesario calcular antes el pK_a del ácido [véase la ecuación 16.3)]:

$$\begin{aligned} pK_a &= -\log K_a \\ &= -\log(1.8 \times 10^{-5}) \\ &= 4.74 \end{aligned}$$

Se puede calcular el pH de la disolución al sustituir el valor de pK_a y las concentraciones del ácido y de su base conjugada en la ecuación (16.4):

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \\ &= 4.74 + \log\frac{0.30\,M}{0.20\,M} \\ &= 4.74 + 0.18 = 4.92 \end{aligned}$$

b) Con el procedimiento empleado en el ejemplo 15.8, se encuentra que el pH de una disolución de CH_3COOH 0.30 *M* es:

$$[H^+] = 1.9 \times 10^{-3}\,M$$

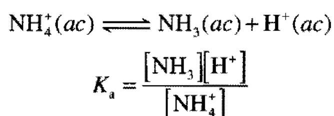
$$\begin{aligned} pH &= -\log(1.9 \times 10^{-3}) \\ &= 2.72 \end{aligned}$$

Comentario En este caso, sin el efecto del ion común, el pH de una disolución de CH_3COOH 0.20 *M* es 2.72, mucho más bajo que 4.92, el pH en presencia del CH_3COONa que se calculó en el inciso *a*). Es claro que el ion común CH_3COO^- suprime la ionización del ácido CH_3COOH.

Problema similar: 16.3.

Ejercicio ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene HCOOH 0.30 *M* y HCOOK 0.52 *M*?

El efecto del ion común también se manifiesta en disoluciones de una base débil, como NH_3, y una sal de la base, como NH_4Cl. En el equilibrio



$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Se puede deducir la ecuación de Henderson-Hasselbalch para este sistema de la siguiente manera. Reordene la ecuación anterior para obtener

$$[H^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Aplicando el logaritmo negativo en ambos lados de la ecuación se obtiene

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

o

$$pH = pK_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Una disolución que contenga tanto el NH_3 como su sal NH_4Cl será *menos* básica que una disolución que sólo contenga NH_3 a la misma concentración. El ion común NH_4^+ suprime la ionización de NH_3 cuando en la disolución también está presente su sal.

16.3 Disoluciones amortiguadoras

Una ***disolución amortiguadora*** **o tampón** es *una disolución de 1) un ácido débil o una base débil y 2) su sal; esto es, ambos componentes deben estar presentes. La disolución tiene la capacidad de resistir los cambios de pH cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o de base.* Las disoluciones amortiguadoras son muy importantes en los sistemas químicos y biológicos. El pH en el cuerpo humano varía mucho de un fluido a otro; por ejemplo, el pH de la sangre está alrededor de 7.4, en tanto que el del jugo gástrico humano puede ser de 1.5. En gran parte, estos valores de pH, que son críticos para el funcionamiento adecuado de las enzimas y del balance de la presión osmótica, se mantienen por acción de los sistemas amortiguadores.



Disoluciones amortiguadoras

Una disolución amortiguadora debe contener una concentración relativamente grande de ácido para reaccionar con los iones OH^- que se le añadan; y también debe contener una concentración semejante de base para neutralizar los iones H^+ que se le añadan.

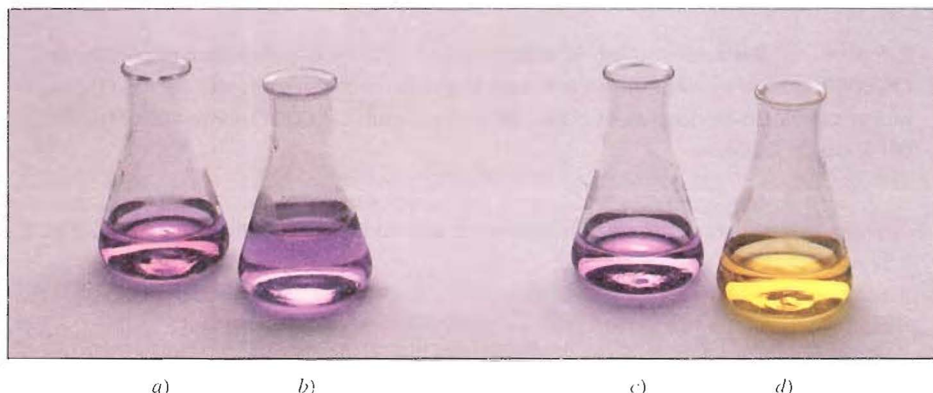


FIGURA 16.1 *El indicador ácido-base azul de bromofenol (que se añadió a todas las disoluciones que aquí se muestran) se utiliza para demostrar la acción de los sistemas amortiguadores. Cuando el pH está por arriba de 4.6, el color del indicador es azul púrpura y cambia a amarillo cuando el pH es menor que 3.0. a) Al mezclar 50 mL de CH_3COOH 0.1 M con 50 mL de CH_3COONa 0.1 M se forma una disolución amortiguadora con un pH de 4.7 y el indicador cambia a azul púrpura. b) Después de añadir 40 mL de una disolución de HCl 0.1 M a la disolución a), el color aún es azul púrpura. c) 100 mL de una disolución de CH_3COOH de pH 4.7. d) Después de añadir 6 gotas (alrededor de 0.3 mL) de disolución de HCl 0.1 M, el color cambia a amarillo. Sin la acción del sistema amortiguador, el pH de la disolución disminuye rápido, hasta menos de 3.0, al añadirle HCl 0.1 M.*

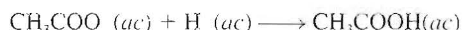
Además, los componentes ácidos y básicos del amortiguador no deben consumirse el uno al otro en una reacción de neutralización. Estos requerimientos se satisfacen con un par ácido-base conjugado, por ejemplo, un ácido débil y su base conjugada (suministrada por una sal) o una base débil y su ácido conjugado (suministrado por una sal).

Una disolución amortiguadora simple se puede preparar al mezclar cantidades molares semejantes de ácido acético (CH_3COOH) y de su sal acetato de sodio (CH_3COONa) en medio acuoso. Se supone que las concentraciones de equilibrio del ácido y de la base conjugada (que proviene del CH_3COONa) son iguales a las concentraciones iniciales (véase la página 653). Una disolución que contenga estas dos sustancias tiene la capacidad de neutralizar a un ácido o a una base que se le agregue. El acetato de sodio, un electrólito fuerte, se disocia por completo en agua.



$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(ac) + Na^+(ac)$$

Si se añade un ácido, la base conjugada CH_3COO^- del amortiguador consumirá a los iones H^+ de acuerdo con la ecuación



$$CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow CH_3COOH(ac)$$

Si se añade una base al sistema amortiguador, el ácido de éste neutraliza a los iones OH^-:



$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l)$$

Como se ve, las dos reacciones que son típicas de este sistema amortiguador son idénticas a las del efecto del ion común descritas en el ejemplo 16.1. La *capacidad amortiguadora*, es decir, la efectividad de la disolución amortiguadora, depende de la cantidad de ácido y de base conjugada que tenga la disolución. Cuanto mayor sea esta cantidad, mayor será la capacidad amortiguadora.

Un sistema amortiguador suele representarse como sal/ácido o base conjugada/ácido. Así, el sistema amortiguador de acetato de sodio/ácido acético puede escribirse como CH_3COONa/CH_3COOH o como CH_3COO^-/CH_3COOH. La figura 16.1 ilustra la acción de este sistema amortiguador.

En el ejemplo siguiente se muestra la diferencia entre un sistema amortiguador y una mezcla de ácido y sal que no funciona como tal.

Ejemplo 16.2 ¿Cuáles de las siguientes disoluciones son sistemas amortiguadores? *a*) KH_2PO_4/H_3PO_4, *b*) $NaClO_4/HClO_4$, *c*) C_5H_5N/C_5H_5NHCl (C_5H_5N es la piridina; su K_b se da en la tabla 15.4). Explique su respuesta.

Razonamiento y solución El criterio para un sistema amortiguador es que debe existir un ácido débil y su sal (que contenga la base conjugada débil) o una base débil y su sal (que contenga el ácido conjugado débil).

a) El H_3PO_4 es un ácido débil y su base conjugada, $H_2PO_4^-$, es una base débil (tabla 15.5). Por tanto, éste es un sistema amortiguador.

b) Ya que el $HClO_4$ es un ácido fuerte, su base conjugada, ClO_4^-, es una base muy débil. Esto significa que el ion ClO_4^- no se combina con el ion H^+ de la disolución para formar $HClO_4$. Por tanto, el sistema no actúa como un amortiguador.

c) Como se señala en la tabla 15.4, la C_5H_5N es una base débil, y su ácido conjugado $C_5H_5\overset{+}{N}H$ (el catión de la sal C_5H_5NHCl), es un ácido débil. Por tanto, éste es un sistema amortiguador.

Problema similar: 16.8.

Ejercicio ¿Cuáles de los siguientes pares son sistemas amortiguadores? *a*) KF/HF, *b*) KBr/HBr, *c*) $Na_2CO_3/NaHCO_3$.

El siguiente ejemplo muestra el efecto de una disolución amortiguadora sobre el pH.

Ejemplo 16.3 *a*) Calcule el pH de un sistema amortiguador formado por CH_3COOH 1.0 *M* y CH_3COONa 1.0 *M*. *b*) ¿Cuál es el pH del sistema amortiguador después de añadir 0.10 moles de HCl gaseoso a 1 L de la disolución? Suponga que el volumen de ésta no cambia con el HCl añadido.

Razonamiento y solución *a*) El pH del sistema amortiguador anterior a la adición de HCl se calcula con el procedimiento descrito en el ejemplo 16.1. Suponga que la ionización del ácido acético y la hidrólisis de los iones acetato son despreciables; en el equilibrio se tiene

$$[CH_3COOH] = 1.0 M \quad y \quad [CH_3COO^-] = 1.0\ M$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$= \frac{(1.8 \times 10^{-5})(1.0)}{(1.0)}$$

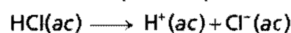
$$= 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5})$$

$$= 4.74$$

Entonces, cuando las concentraciones del ácido y su base conjugada sean iguales, el pH del sistema amortiguador es igual al pK_a del ácido.

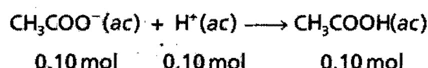
b) Después de agregar HCl, éste se ioniza por completo:



$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

$$0.10\ mol \quad 0.10\ mol \quad 0.10\ mol$$

Al principio, en 1 L de disolución había 1.0 mol de CH_3COOH y 1.0 mol de CH_3COO^-. Después de la neutralización del HCl por el CH_3COO^-, que se escribe como



$$CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow CH_3COOH(ac)$$
$$0.10 \text{ mol} \quad 0.10 \text{ mol} \quad 0.10 \text{ mol}$$

el número de moles de ácido acético y de iones acetato ahora son

$$CH_3COOH: \ (1.0 + 0.1) \text{ mol} = 1.1 \text{ mol}$$
$$CH_3COO^-: \ (1.0 - 0.1) \text{ mol} = 0.90 \text{ mol}$$

Enseguida, se calcula la concentración de iones hidrógeno:

$$[H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$
$$= \frac{(1.8 \times 10^{-5})(1.1)}{0.90}$$
$$= 2.2 \times 10^{-5}\ M$$

El pH de la disolución cambia a

$$pH = -\log(2.2 \times 10^{-5})$$
$$= 4.66$$

Comentario Debe observarse que dado que el volumen de la disolución es el mismo para las dos especies, el cociente de sus concentraciones molares se ha sustituido por el cociente de su número de moles respectivos, esto es, (1.1 mol/L)/(0.90 mol/L) = (1.1 mol/0.90 mol).

Problema similar: 16.15.

Ejercicio Calcule el pH del sistema amortiguador formado por NH_3 0.30 *M*/NH_4Cl 0.36 *M*. ¿Cuál es el pH del sistema amortiguador tras añadir 20.0 mL de NaOH 0.050 *M* a 80.0 mL de la disolución?

En la disolución amortiguadora examinada en el ejemplo 16.3, el pH disminuye (la disolución se hace más ácida) debido a la adición de HCl. Los cambios en la concentración de los iones H^+ también se comparan como sigue:

Antes de la adición de HCl:	$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$
Después de la adición de HCl:	$[H^+] = 2.2 \times 10^{-5}\ M$

Así, la concentración de iones H^+ aumenta por un factor de

$$\frac{2.2 \times 10^{-5}\ M}{1.8 \times 10^{-5}\ M} = 1.2$$

Para apreciar la eficacia del sistema amortiguador CH_3COONa/CH_3COOH, a continuación se muestra lo que sucedería si se añadieran 0.10 moles de HCl a 1 L de agua, para comparar el aumento en la concentración de los iones H^+.

Antes de la adición de HCl:	$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$
Después de la adición de HCl:	$[H^+] = 0.10\ M$

Así, el HCl agregado hace que la concentración de los iones H^+ aumente por un factor de

$$\frac{0.10\ M}{1.0\times10^{-7}\ M}=1.0\times10^{6}$$

¡un aumento de un millón de veces! Esta comparación muestra que una disolución amortiguadora adecuada puede mantener prácticamente constante la concentración de los iones H^+ o el pH.

Preparación de una disolución amortiguadora con un pH específico

Suponga que se desea preparar una disolución amortiguadora que tenga un cierto pH. ¿Cómo se haría? Según la ecuación (16.1), si las concentraciones molares del ácido y su base conjugada son más o menos iguales, es decir, si [ácido] ≈ [base conjugada], entonces

$$\log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}\approx 0$$

o bien

$$\text{pH}\approx \text{p}K_a$$

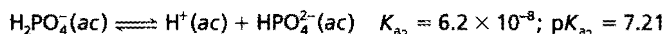
Así pues, para preparar una disolución amortiguadora se trabaja a la inversa. Primero se selecciona un ácido débil con un pK_a muy cercano al pH deseado. Enseguida, se sustituyen los valores de pH y pK_a en la ecuación (16.1) para obtener el cociente [base conjugada]/[ácido]. Este cociente se transforma en cantidades molares para preparar la disolución amortiguadora, como se muestra en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 16.4 Describa cómo prepararía un "amortiguador de fosfatos" que tenga un pH aproximado de 7.40.

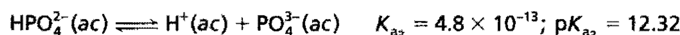
Razonamiento y solución La condición para que un amortiguador sea efectivo es que el pK_a del componente ácido esté cerca del pH deseado. Como el ácido fosfórico es un ácido triprótico, se escriben las tres etapas de ionización del ácido como se muestra a continuación. Los valores de K_a se obtienen de la tabla 15.5 y los valores de pK_a se encuentran al aplicar la ecuación (16.3).



$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \quad K_{a_1} = 7.5\times10^{-3};\ \text{p}K_{a_1} = 2.12$$



$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \quad K_{a_2} = 6.2\times10^{-8};\ \text{p}K_{a_2} = 7.21$$



$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \quad K_{a_3} = 4.8\times10^{-13};\ \text{p}K_{a_3} = 12.32$$

El más adecuado de los tres sistemas amortiguadores es el de $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$, porque el pK_a del ácido $H_2PO_4^-$ está más cerca del pH deseado. De la ecuación de Henderson-Hasselbalch se escribe

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

$$7.40 = 7.21 + \log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.19$$

Del antilogaritmo se obtiene

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 1.5$$

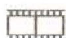
Así, un sistema amortiguador de fosfatos con un pH de 7.40 se prepara disolviendo hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4) y dihidrógeno fosfato de sodio (NaH_2PO_4) en una proporción molar de 1.5:1.0 en agua. Por ejemplo, se podría disolver 1.5 moles de Na_2HPO_4 y 1.0 mol de NaH_2PO_4 en suficiente cantidad de agua y llevar la disolución a 1 L.

Problemas similares: 16.17, 16.18.

Ejercicio ¿Cómo prepararía un litro de un "amortiguador de carbonatos" de pH 10.10? Se le proporciona ácido carbónico (H_2CO_3), carbonato ácido de sodio ($NaHCO_3$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3).

La química en acción de la página 662 muestra la importancia de los sistemas amortiguadores en el cuerpo humano.

16.4 Valoraciones ácido-base



Valoración ácido-base

Una vez estudiadas las disoluciones amortiguadoras, es posible revisar ahora con mayor detalle los aspectos cuantitativos de las valoraciones ácido-base que se describieron en la sección 4.6. Recuerde que la valoración es el procedimiento para determinar la concentración de una disolución mediante otra de concentración conocida, denominada disolución patrón. Para ello, se consideran tres tipos de reacciones: 1) valoraciones que incluyen un ácido fuerte y una base fuerte, 2) valoraciones que incluyen un ácido débil y una base fuerte y 3) valoraciones que incluyen un ácido fuerte y una base débil. Las valoraciones en las que participan un ácido y una base débiles son más complicadas porque hay hidrólisis tanto del catión como del anión de la sal formada. Por esta razón, estas valoraciones casi nunca se llevan a cabo. En la figura 16.2 se muestra el equipo necesario para medir el pH durante el transcurso de una valoración .

Valoraciones ácido fuerte-base fuerte

La reacción entre el HCl, un ácido fuerte, y el NaOH, una base fuerte, se representa por



$$NaOH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

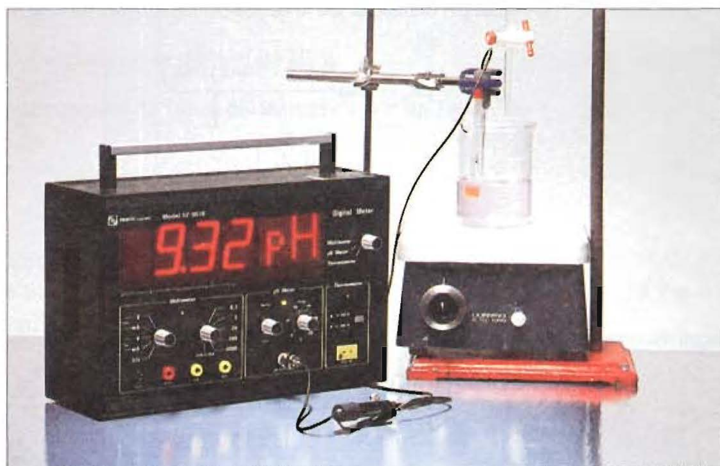
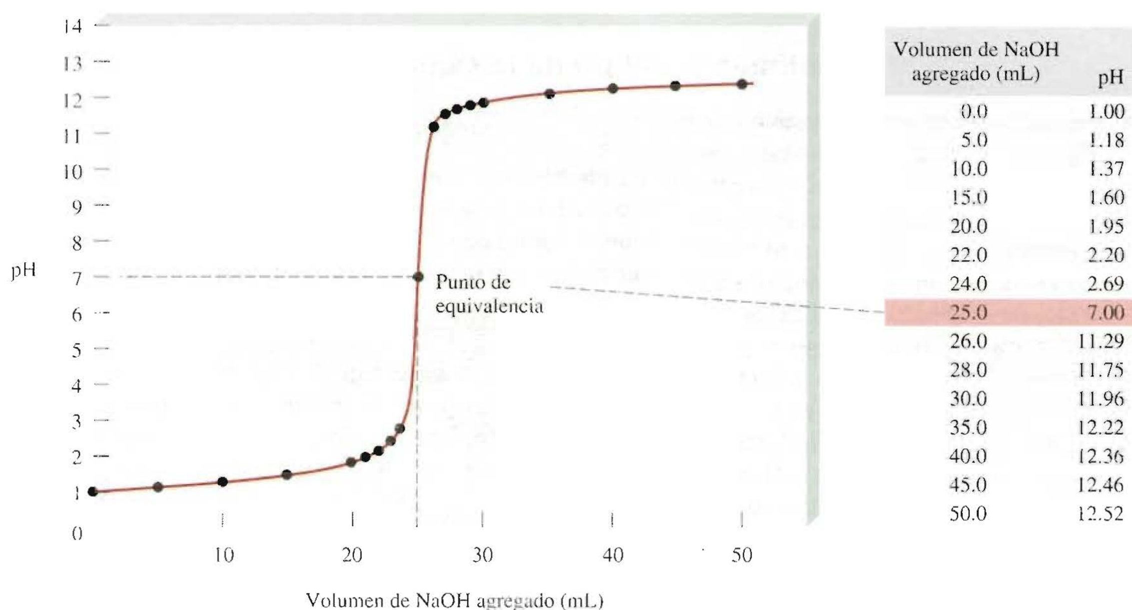


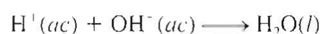
FIGURA 16.2 *Para seguir una valoración ácido-base se utiliza un potenciómetro.*



Volumen de NaOH agregado (mL)	pH
0.0	1.00
5.0	1.18
10.0	1.37
15.0	1.60
20.0	1.95
22.0	2.20
24.0	2.69
25.0	7.00
26.0	11.29
28.0	11.75
30.0	11.96
35.0	12.22
40.0	12.36
45.0	12.46
50.0	12.52

FIGURA 16.3 *Perfil del pH en una valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. Por medio de una bureta, se añade una disolución de NaOH 0.10 M a 25 mL de una disolución de HCl 0.10 M contenidos en un matraz Erlenmeyer (véase la figura 4.21). Esta curva también se conoce como curva de valoración.*

o, en función de la ecuación iónica neta,



$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Suponga que se agrega una disolución de NaOH 0.10 *M* (desde una bureta) a un matraz Erlenmeyer que contiene 25 mL de HCl 0.10 *M*. La figura 16.3 muestra el perfil del pH de la valoración (también conocido como *curva de valoración*). Antes de agregar el NaOH, el pH de la disolución ácida está dado por –log (0.10), o 1.00. Cuando se agrega NaOH, al principio, el pH aumenta muy poco. Sin embargo, cerca del punto de equivalencia, el pH comienza a aumentar más rápido y en el punto de equivalencia (es decir, el punto en el cual han reaccionado cantidades equimolares del ácido y de la base), la curva sube casi verticalmente. En una valoración entre un ácido fuerte y una base fuerte, las concentraciones de los iones hidrógeno e hidróxido son muy pequeñas en el punto de equivalencia (alrededor de 1×10^{-7} *M*); por consiguiente, la adición de una sola gota de la base puede ocasionar un gran incremento de $[OH^-]$ y del pH de la disolución. Más allá del punto de equivalencia, el pH vuelve a aumentar lentamente con la adición de NaOH.

Es posible calcular el pH de la disolución en cada punto de la valoración. Aquí se muestran tres cálculos:

1. **Después de la adición de 10 mL de NaOH 0.10 *M* a 25 mL de HCl 0.10 *M*.** El volumen total de la disolución es 35 mL. El número de moles de NaOH en 10 mL es

$$10 \text{ mL} \times \frac{0.10 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

El número de moles de HCl presentes inicialmente en 25 mL de disolución es

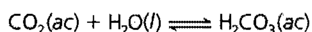
$$25 \text{ mL} \times \frac{0.10 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La química en acción

Mantenimiento del pH de la sangre

Todos los animales superiores necesitan un sistema circulatorio para transportar combustible y oxígeno necesarios para los procesos vitales y para eliminar los productos de desecho. Este intercambio vital se lleva a cabo en el cuerpo humano en un fluido versátil conocido como sangre, del cual hay aproximadamente 5 L en un adulto promedio. La sangre circula hasta los tejidos más profundos para llevar el oxígeno y los nutrientes que mantienen vivas a las células, y para eliminar el dióxido de carbono y otros materiales de desecho. Mediante varios sistemas amortiguadores, la naturaleza ha diseñado un método muy eficiente para el reparto de oxígeno y la eliminación de dióxido de carbono.

La sangre es un sistema muy complejo, pero para los fines de este texto sólo se analizarán dos componentes esenciales: el plasma sanguíneo y las células sanguíneas rojas o *eritrocitos*. El plasma sanguíneo contiene muchos compuestos como proteínas, iones metálicos y fosfatos inorgánicos. Los eritrocitos contienen moléculas de hemoglobina, así como la enzima *anhidrasa carbónica*, que cataliza la formación y descomposición del ácido carbónico (H_2CO_3):



$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

Las sustancias contenidas en el eritrocito están protegidas del fluido extracelular (plasma sanguíneo) por una membrana celular que sólo permite la difusión de determinadas moléculas.

El pH del plasma sanguíneo se mantiene en un valor cercano a 7.40 por la acción de varios sistemas amortiguadores, de los cuales el más importante es el sistema HCO_3^-/H_2CO_3. Los principales sistemas amortiguadores que mantienen el pH del eritrocito cerca de 7.25 son la hemoglobina y el sistema HCO_3^-/H_2CO_3. La molécula de hemoglobina es una proteína compleja (su masa molar es de 65 000 Da) que tiene varios protones ionizables. Haciendo una aproximación gruesa, la molécula de hemoglobina se puede considerar como si fuera un ácido monoprótico de la forma HHb:



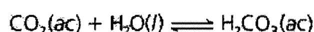
$$HHb(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + Hb^-(ac)$$

donde HHb representa la molécula de hemoglobina y Hb^- su base conjugada. La oxihemoglobina ($HHbO_2$), que se forma por la combinación de oxígeno con hemoglobina, es un ácido más fuerte que la HHb:



$$HHbO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HbO_2^-(ac)$$

Como se observa en la figura, el dióxido de carbono generado en los procesos metabólicos se difunde hacia el eritrocito, donde se convierte rápidamente en H_2CO_3 por acción de la anhidrasa carbónica:



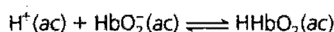
$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

La ionización del ácido carbónico



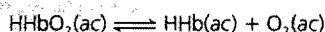
$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

tiene dos consecuencias importantes. En primer lugar, el ion bicarbonato se difunde fuera del eritrocito y es transportado por el plasma sanguíneo hacia los pulmones. Éste es el principal mecanismo para eliminar el dióxido de carbono. En segundo lugar, los iones H^+ desplazan el equilibrio a favor de la molécula de oxihemoglobina no ionizada:



$$H^+(ac) + HbO_2^-(ac) \rightleftharpoons HHbO_2(ac)$$

Como la $HHbO_2$ libera oxígeno con más facilidad que su base conjugada (HbO_2^-), la formación del ácido desplaza la siguiente reacción hacia la derecha:



$$HHbO_2(ac) \rightleftharpoons HHb(ac) + O_2(ac)$$

Las moléculas de O_2 se difunden hacia el exterior del eritrocito y son captadas por otras células para llevar a cabo su metabolismo.

Cuando la sangre venosa regresa a los pulmones, se invierte el proceso anterior. Los iones bicarbonato ahora se difunden hacia el eritrocito, donde reaccionan con la hemoglobina y forman ácido carbónico:

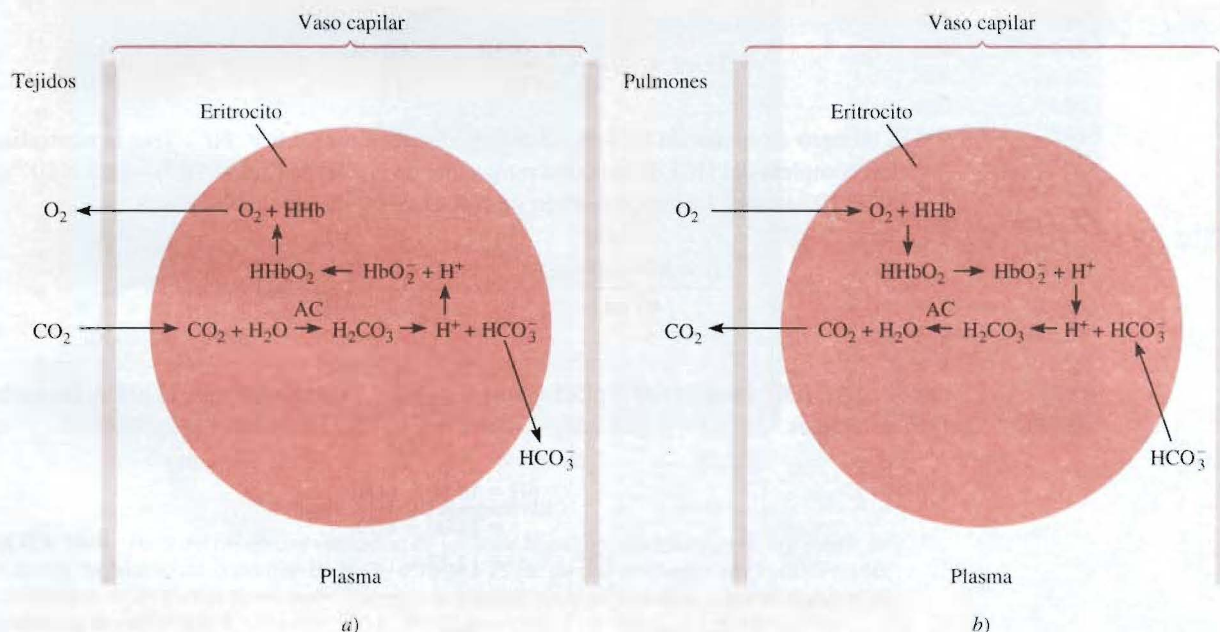


$$HHb(ac) + HCO_3^- \rightleftharpoons Hb^-(ac) + H_2CO_3(ac)$$

Tenga en cuenta que 1 mol de NaOH ≏ 1 mol de HCl.

Así, la cantidad de HCl que queda después de la neutralización parcial es $(2.5 \times 10^{-3}) - (1.0 \times 10^{-3})$, o 1.5×10^{-3} moles. A continuación, se calcula la concentración de los iones H^+ que hay en 35 mL de la disolución:

$$\frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}}{35 \text{ mL}} \times \frac{1\,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.043 \text{ mol HCl / L}$$
$$= 0.043\ M \text{ HCl}$$

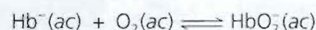


Transporte y liberación de oxígeno y dióxido de carbono por la sangre. a) La presión parcial de CO_2 es mayor en los tejidos que tienen un metabolismo elevado que en el plasma. Por consiguiente, el gas se difunde hacia los capilares sanguíneos y de ahí hacia los eritrocitos, donde es convertido en ácido carbónico por la enzima anhidrasa carbónica (AC). Los protones que aporta el ácido carbónico se combinan luego con los aniones HbO_2^- y forman $HHbO_2$, que se disocia en HHb y O_2. Como la presión parcial de O_2 es más alta en los eritrocitos que en los tejidos, las moléculas de oxígeno se difunden fuera de los eritrocitos y entran a los tejidos. Los iones bicarbonato también salen de los eritrocitos y son transportados en el plasma sanguíneo hacia los pulmones. b) En los pulmones, los procesos son exactamente opuestos. Las moléculas de oxígeno se difunden desde los pulmones (donde su presión parcial es mayor) hacia los eritrocitos, y ahí se combinan con la HHb formando $HHbO_2$. Los protones que aporta la $HHbO_2$ se combinan con los iones bicarbonato que se han difundido del plasma y se forma ácido carbónico. Éste se transforma en H_2O y CO_2 por acción de la anhidrasa carbónica. El CO_2 sale de los eritrocitos y llega a los pulmones para ser exhalado.

Gran parte del ácido es transformado en CO_2 por la anhidrasa carbónica:



El dióxido de carbono llega a los pulmones para ser eliminado. La formación de los iones Hb^- (por la reacción entre HHb y HCO_3^- mostrada antes) también favorece la captura de oxígeno en los pulmones



porque la Hb^- tiene más afinidad por el oxígeno que la HHb.

Cuando la sangre arterial regresa a los tejidos, se repite todo el ciclo.

Por tanto, $[H^+] = 0.043\ M$, y el pH de la disolución es

$$pH = -\log 0.043 = 1.37$$

2. **Después de la adición de 25 mL de NaOH 0.10 *M* a 25 mL de HCl 0.10 *M*.** Éste es un cálculo simple porque implica una reacción de neutralización completa y la sal (NaCl) no experimenta hidrólisis. En el punto de equivalencia, $[H^+] = [OH^-]$ y el pH de la disolución es 7.00.

Ni el Na^+ ni el Cl^- experimentan hidrólisis.

3. **Después de la adición de 35 mL de NaOH 0.10 *M* a 25 mL de HCl 0.10 *M*.** El volumen total de la disolución es ahora de 60 mL. El número de moles de NaOH agregados es

$$35 \text{ mL} \times \frac{0.10 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1\,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

El número de moles de HCl en 25 mL de disolución es 2.5×10^{-3}. Tras la neutralización completa del HCl, la cantidad remanente de NaOH es $(3.5 \times 10^{-3}) - (2.5 \times 10^{-3})$, o 1.0×10^{-3} moles. La concentración de NaOH en 60 mL de disolución es

$$\frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{60 \text{ mL}} \times \frac{1\,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.017 \text{ mol NaOH / L}$$
$$= 0.017\ M \text{ NaOH}$$

Así, $[OH^-] = 0.017\ M$ y $pOH = -\log 0.017 = 1.77$. De modo que el pH de la disolución es

$$\begin{aligned} pH &= 14.00 - pOH \\ &= 14.00 - 1.77 \\ &= 12.23 \end{aligned}$$

Valoraciones ácido débil-base fuerte

Considere la reacción de neutralización entre el ácido acético (un ácido débil) y el hidróxido de sodio (una base fuerte):



$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow CH_3COONa(ac) + H_2O(l)$$

Esta ecuación se reduce a



$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l)$$

El ion acetato se hidroliza en la siguiente forma:



$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

Por tanto, en el punto de equivalencia, cuando sólo hay iones acetato, el pH será *mayor que* 7 debido al exceso de iones OH^- formados (figura 16.4). Esta situación es semejante a la hidrólisis de acetato de sodio, CH_3COONa (véase la página 628).

El siguiente ejemplo es una titulación de un ácido débil con una base fuerte.

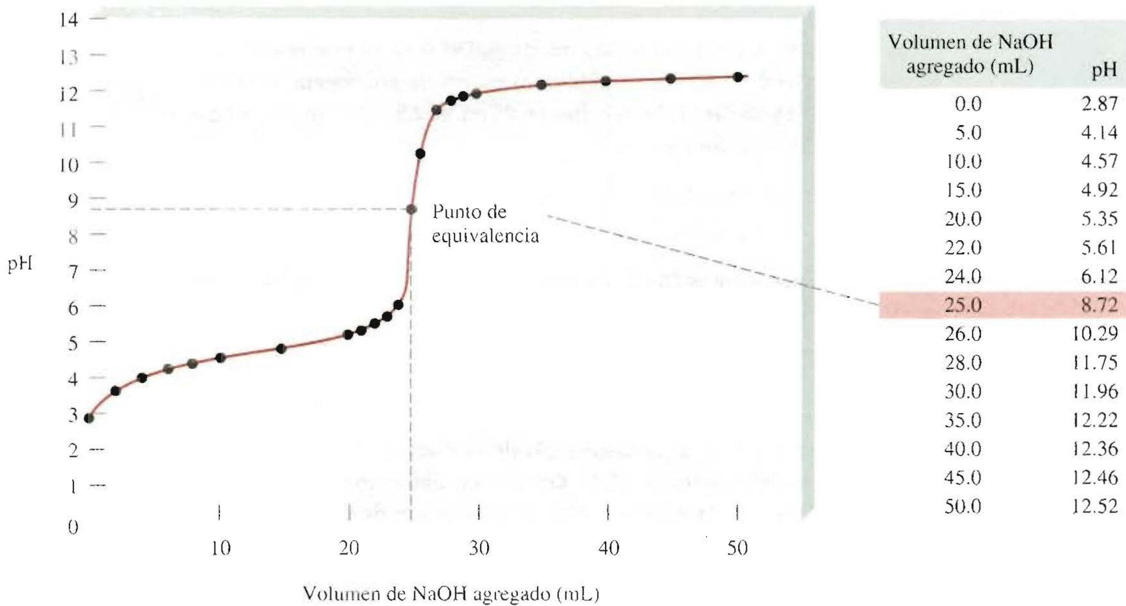
Ejemplo 16.5 Calcule el pH en la valoración de 25 mL de ácido acético 0.10 *M* con hidróxido de sodio después de agregar a la disolución ácida *a)* 10 mL de NaOH 0.10 *M*, *b)* 25 mL de NaOH 0.10 *M*, *c)* 35 mL de NaOH 0.10 *M*.

Razonamiento y solución La reacción de neutralización es



$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow CH_3COONa(ac) + H_2O(l)$$

En cada una de las tres etapas de la valoración se calcula primero el número de moles de NaOH añadidos a la disolución de ácido acético. Enseguida, se calcula el número de moles de ácido (o de base) que quedan después de la neutralización y después se determina el pH de la disolución.



Volumen de NaOH agregado (mL)	pH
0.0	2.87
5.0	4.14
10.0	4.57
15.0	4.92
20.0	5.35
22.0	5.61
24.0	6.12
25.0	8.72
26.0	10.29
28.0	11.75
30.0	11.96
35.0	12.22
40.0	12.36
45.0	12.46
50.0	12.52

FIGURA 16.4 *Perfil del pH en una valoración de un ácido débil con una base fuerte. Por medio de una bureta, se añade una disolución de NaOH 0.10 M a 25 mL de una disolución de CH_3COOH 0.10 M contenidos en un matraz Erlenmeyer. Debido a la hidrólisis de la sal formada, el pH en el punto de equivalencia es mayor que 7.*

a) El número de moles de NaOH en 10 mL de disolución es

$$10 \text{ mL} \times \frac{0.10 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

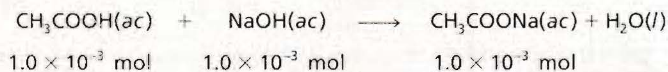
El número de moles de CH_3COOH presentes inicialmente en 25 mL de disolución es

$$25 \text{ mL} \times \frac{0.10 \text{ mol } CH_3COOH}{1 \text{ L } CH_3COOH \text{ soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Por tanto, la cantidad de CH_3COOH que queda después de que toda la base añadida ha sido neutralizada, es

$$(2.5 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-3}) \text{mol} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La cantidad de CH_3COONa formado es 1.0×10^{-3} moles:



$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH(ac) & + & NaOH(ac) & \longrightarrow & CH_3COONa(ac) + H_2O(l) \\ 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} & & 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} & & 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{array}$$

En esta etapa se tiene un sistema amortiguador formado por CH_3COONa y CH_3COOH. Para calcular el pH de esta disolución se escribe

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]K_a}{[CH_3COO^-]}$$

$$= \frac{(1.5 \times 10^{-3})\,1(8 \times 10^{-5})}{1.0 \times 10^{-3}}$$

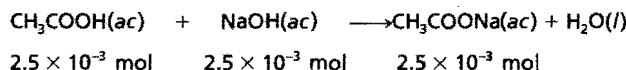
$$= 2.7 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log (2.7\ 3\ 10^{-5})$$

$$= 4.57$$

Como el volumen de la disolución es el mismo para el CH_3COOH y el CH_3COO^-, la proporción del número de moles presentes es igual a la proporción de sus concentraciones molares.

b) Estas cantidades (esto es, 25 mL de NaOH 0.10 *M* que reaccionan con 25 mL de CH_3COOH 0.10 *M*) corresponden al punto de equivalencia. El número de moles de NaOH y de CH_3COOH que hay en 25 mL es 2.5×10^{-3} moles, así que el número de moles de la sal formada es



$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH(ac) & + & NaOH(ac) & \longrightarrow & CH_3COONa(ac) + H_2O(l) \\ 2.5 \times 10^{-3}\ \text{mol} & & 2.5 \times 10^{-3}\ \text{mol} & & 2.5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \end{array}$$

El volumen total es 50 mL, de modo que la concentración de la sal es

$$\begin{aligned}[CH_3COONa] &= \frac{2.5 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{50\ \text{mL}} \times \frac{1\,000\ \text{L}}{1\ \text{L}} \\ &= 0.050\ \text{mol/L} = 0.050\ M\end{aligned}$$

El siguiente paso es calcular el pH de la disolución, que está determinado por la hidrólisis de los iones CH_3COO^-. Con el procedimiento descrito en el ejemplo 15.13, se encuentra que el pH de la disolución en el punto de equivalencia es 8.72.

c) Con la adición de 35 mL de NaOH, la disolución ha pasado el punto de equivalencia. En esta etapa se tienen dos especies que hacen alcalina a la disolución: CH_3COO^- y OH^-. Sin embargo, como el ion OH^- es una base mucho más fuerte que el CH_3COO^-, se desprecia el efecto de este ion y se calcula el pH de la disolución sólo con la concentración de los iones OH^-. Para la neutralización completa sólo se necesitaron 25 mL de NaOH, así que el número de moles de NaOH que quedan después de la neutralización es

$$(35 - 25)\ \text{mL} \times \frac{0.10\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH soln}} \times \frac{1\ \text{L}}{1\,000\ \text{mL}} = 1.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

El volumen total de la disolución ahora es de 60 mL, y la concentración de OH^- se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}[OH^-] &= \frac{1.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{60\ \text{mL}} \times \frac{1\,000\ \text{mL}}{1\ \text{L}} \\ &= 0.0167\ \text{mol/L} = 0.0167\ M \\ \text{pOH} &= -\log 0.0167 \\ &= 1.78 \\ \text{pH} &= 14.00 - \text{pOH} \\ &= 14.00 - 1.78 \\ &= 12.22\end{aligned}$$

Problema similar: 16.92.

Ejercicio 100 mL exactos de ácido nitroso 0.10 *M* se valoran con una disolución de NaOH 0.10 *M*. Calcule el pH *a*) de la disolución inicial, *b*) en el punto en que se han añadido 80 mL de la base, *c*) en el punto de equivalencia, *d*) en el punto en el que se han añadido 105 mL de la base.

Valoraciones ácido fuerte-base débil

En la titulación de HCl, un ácido fuerte, con una base débil como NH_3, se tiene:

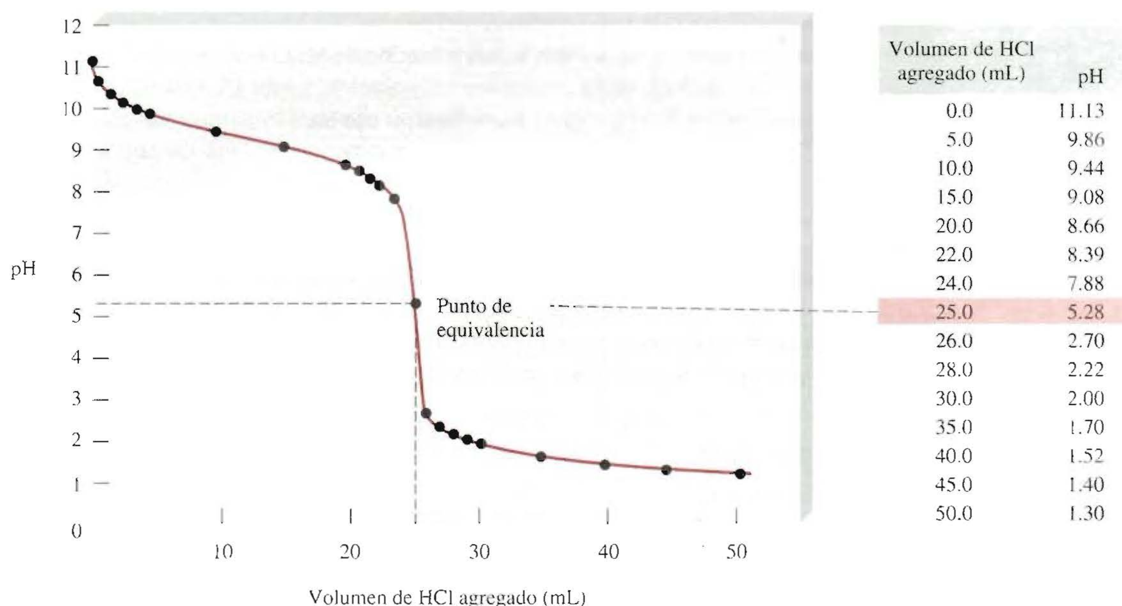


$$HCl(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4Cl(ac)$$

o simplemente



$$H^+(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac)$$



Volumen de HCl agregado (mL)	pH
0.0	11.13
5.0	9.86
10.0	9.44
15.0	9.08
20.0	8.66
22.0	8.39
24.0	7.88
25.0	5.28
26.0	2.70
28.0	2.22
30.0	2.00
35.0	1.70
40.0	1.52
45.0	1.40
50.0	1.30

FIGURA 16.5 *Perfil del pH en una valoración ácido fuerte-base débil. Por medio de una bureta, se añade una disolución de HCl 0.10 M a 25 mL de una disolución de NH_3 0.10 M contenidos en un matraz Erlenmeyer. Debido a la hidrólisis de la sal, el pH en el punto de equivalencia es menor que 7.*

El pH en el punto de equivalencia es *menor que* 7 debido a la hidrólisis del ion NH_4^+:



$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

o simplemente



$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

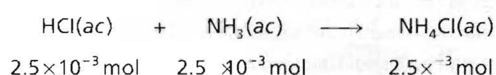
Debido a que la disolución acuosa de amoniaco es volátil, es más conveniente añadir el ácido clorhídrico desde la bureta a la disolución de amoniaco. La figura 16.5 muestra la curva de valoración para este experimento.

Ejemplo 16.6 Calcule el pH en el punto de equivalencia cuando se titulan 25 mL de NH_3 0.10 *M* con una disolución de HCl 0.10 *M*.

Razonamiento y solución La reacción de neutralización se dio anteriormente. En el punto de equivalencia, el número de moles de NH_3 que han reaccionado son iguales a los de HC1. El número de moles de NH_3 en 25 mL de disolución 0.10 *M* es

$$25\,\text{ml} \times \frac{0.10\,\text{mol}\,NH_3}{1\,\text{L}\,NH_3} \times \frac{1\,\text{L}}{1\,000\,\text{mL}} = 2.5 \times 10^{-3}\,\text{mol}$$

Dado que 1 mol de NH_3 ⇔ 1 mol de HCl, el número de moles de HCl que han reaccionado en el punto de equivalencia es también 2.5×10^{-3} moles. El número de moles de la sal (NH_4Cl) formada es



$$\begin{array}{ccccc} HCl(ac) & + & NH_3(ac) & \longrightarrow & NH_4Cl(ac) \\ 2.5\times10^{-3}\,\text{mol} & & 2.5\times10^{-3}\,\text{mol} & & 2.5\times{}^{-3}\,\text{mol} \end{array}$$

El volumen total es de 50 mL, así que la concentración de NH_4Cl es

$$[NH_4Cl] = \frac{2.5 \times 10^{-3} mol}{50 ml} \times \frac{1\,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$
$$= 0.050 \text{ mol / L} = 0.050\ M$$

El pH de la disolución en el punto de equivalencia está determinado por la hidrólisis de los iones NH_4^+, de manera que se sigue el mismo procedimiento descrito en la página 613.

Paso 1: Se escribe la ecuación que representa la hidrólisis del catión NH_4^+, y la concentración de equilibrio de NH_3 y de los iones H^+ en mol/L se define como x:

	$NH_4^+(ac)$	34	$NH_3(ac)$	1	$H^+(ac)$
Inicial (M)	0.050		0.00		0.00
Cambio (M)	$2x$		$1x$		$1x$
En el equilibrio (M)	(0.050 2 x)		x		x

Paso 2: De la tabla 15.4 se obtiene la K_a del NH_4^+:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Verifique la validez de esta aproximación.

El cálculo se simplifica con la aproximación de que $0.050 - x \approx 0.050$, y así se tiene

$$\frac{x^2}{0.050 - x} \approx \frac{x^2}{0.050} = 5.6 \times 10^{-10}$$
$$x = 5.3 \times 10^{-6}\ M$$

Por tanto, el pH está dado por

$$pH = -\log(5.3 \times 10^{-6})$$
$$= 5.28$$

Problema similar: 16.27.

Ejercicio Calcule el pH en el punto de equivalencia en la valoración de 50 mL de metilamina 0.10 M (véase la tabla 1.54) con una disolución de HCl 0.20 M.

16.5 Indicadores ácido-base

Como se ha visto, el punto de equivalencia es el punto en el que el número de moles de OH^- añadidos a una disolución es igual al número de moles de H^+ presentes inicialmente. Para determinar el punto de equivalencia en una valoración, se debe conocer con exactitud cuánto volumen de base se ha añadido desde una bureta a un ácido contenido en un matraz. Una forma de lograrlo es añadir unas gotas de un indicador ácido-base a la disolución ácida al principio de la valoración. Se debe recordar del capítulo 4 que un indicador es, por lo general, un ácido orgánico o una base orgánica débiles con colores diferentes en sus formas ionizada y no ionizada. Estas dos formas están relacionadas con el pH de la disolución en la que se disuelva el indicador. El ***punto final*** de una valoración *se alcanza cuando el indicador cambia de color*. Sin embargo, no todos los indicadores

cambian de color al mismo pH, así que la elección de un indicador para una valoración en particular depende de la naturaleza del ácido y de la base utilizados (es decir, si son fuertes o débiles). Al elegir el indicador apropiado, el punto final de la valoración se utiliza para determinar el punto de equivalencia, como se verá a continuación.

Para que un ácido monoprótico débil, que se denominará HIn, sea un indicador eficaz, este ácido y su base conjugada In^- deben tener colores muy diferentes. El ácido HIn se ioniza muy poco en disolución



$$\mathrm{HIn}(ac) \rightleftharpoons \mathrm{H^+}(ac) + \mathrm{In^-}(ac)$$

Si el indicador está en un medio suficientemente ácido, el principio de Le Châtelier predice que este equilibrio se desplaza hacia la izquierda y predomina el color del indicador de la forma no ionizada (HIn). Por otra parte, en un medio básico, el equilibrio se desplaza hacia la derecha y predomina el color de la base conjugada (In^-). En general, se utilizan las siguientes relaciones de concentraciones para predecir el color del indicador que se percibe:

$$\frac{[\mathrm{HIn}]}{[\mathrm{In^-}]} \geq 10 \qquad \text{predomina el color del ácido (HIn)}$$

$$\frac{[\mathrm{HIn}]}{[\mathrm{In}]} \leq 0.1 \qquad \text{predomina el color de la base conjugada (In}^-\text{)}$$

Si $[\mathrm{HIn}] \approx [\mathrm{In^-}]$, entonces el color del indicador es una combinación de los colores dados por HIn e In^-.

El punto final de un indicador no se produce a un pH específico; más bien, existe un intervalo de pH en el que se observa el punto final. En la práctica, se elige el indicador cuyo punto final se encuentre en la pendiente máxima de la curva de titulación. Como el punto de equivalencia también está en esta región, la elección asegura que el pH en el punto de equivalencia esté dentro del intervalo del cambio de color del indicador. En la sección 4.6 se mencionó que la fenolftaleína es un indicador adecuado para la valoración de NaOH y HCl. La fenolftaleína es incolora en disoluciones ácidas y neutras, pero en disoluciones básicas es de color rosa intenso. Las mediciones muestran que a un pH < 8.3 el indicador es incoloro, pero comienza a cambiar a rosa por arriba de este pH. La gran inclinación de la curva de pH cerca del punto de equivalencia (de la figura 16.3), refleja el brusco aumento en el pH de la disolución al agregar una cantidad muy pequeña de NaOH (por ejemplo, 0.05 mL, que es el volumen promedio de una gota de la bureta). Sin embargo, lo más importante es que la pendiente máxima de la curva esté dentro del intervalo en el que la fenolftaleína cambia de incolora a rosa. Siempre que se dé esta correspondencia, se emplea el indicador para determinar el punto de equivalencia de una valoración (figura 16.6).

Muchos indicadores ácido-base son colorantes vegetales. Por ejemplo, al hervir en agua col roja macerada se pueden extraer pigmentos que presentan colores muy distintos a diferentes valores de pH (figura 16.7). En la tabla 16.1 se da un listado de los indicadores que más se utilizan en las titulaciones ácido-base. La elección del indicador dependerá de la fuerza del ácido y de la base utilizados en una titulación particular, como se verá en el ejemplo 16.7.

Ejemplo 16.7 ¿Cuál(es) de los indicadores incluidos en la tabla 16.1 utilizaría para las valoraciones ácido-base que se muestran en: *a)* la figura 16.3, *b)* la figura 16.4 y *c)* la figura 16.5?

Razonamiento y solución Un indicador será efectivo sólo si su intervalo de pH coincide con la pendiente más acentuada de la curva de titulación.

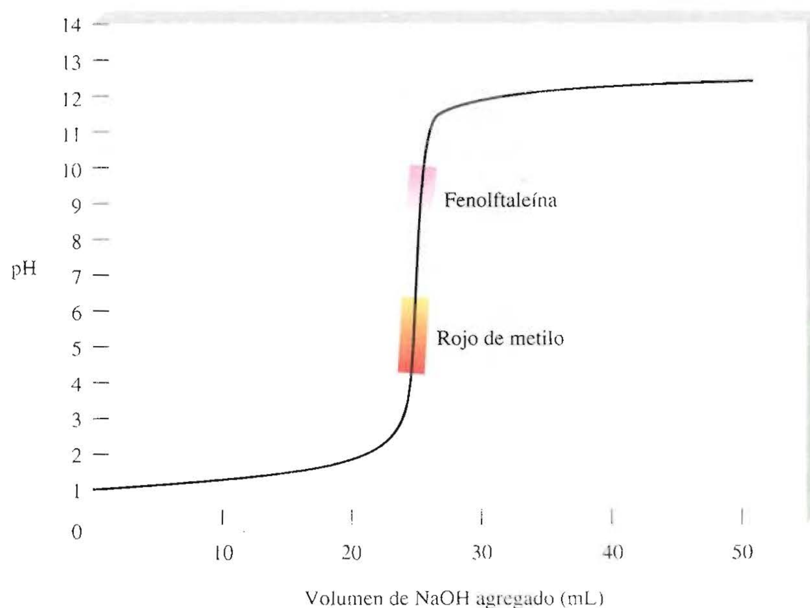


FIGURA 16.6 *Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. Las regiones de transición de color de los indicadores rojo de metilo y fenolftaleína coinciden con la pendiente más acentuada de la curva, y se utilizan para definir el punto de equivalencia de esta valoración. En cambio, el azul de timol, no es adecuado para esta valoración (véase la tabla 16.1).*

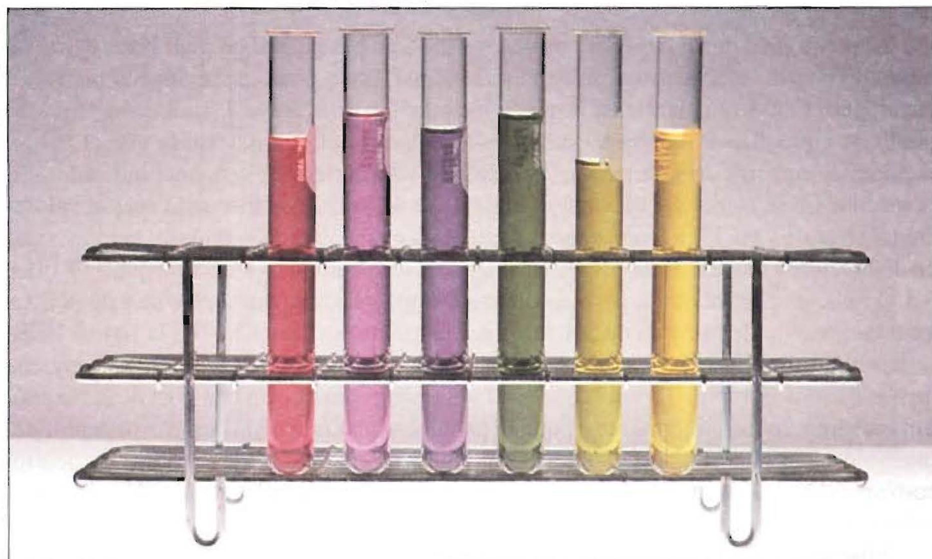


FIGURA 16.7 *Las disoluciones que contienen extractos de col roja (obtenidos por ebullición de la col en agua) desarrollan diferentes colores cuando se tratan con un ácido o con una base. El pH de las disoluciones aumenta de izquierda a derecha.*

a) Cerca del punto de equivalencia, el pH de la disolución cambia bruscamente de 4 a 10. Por tanto, todos los indicadores, con excepción del azul de timol, azul de bromofenol y anaranjado de metilo, son adecuados para esta titulación.

b) En este caso, la pendiente máxima de la curva abarca el intervalo de pH entre 7 y 10; por tanto, los indicadores adecuados son el rojo de cresol y la fenolftaleína.

c) En este caso, la pendiente máxima de la curva abarca el intervalo de pH entre 3 y 7; por tanto, los indicadores adecuados son el azul de bromofenol, el anaranjado de metilo, el rojo de metilo y el azul de clorofenol.

Problema similar: 16.31.

Tabla 16.1 Algunos indicadores ácido-base comunes

Indicador	Color: En medio ácido	Color: En medio básico	Intervalo de pH*
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1.2–2.8
Azul de bromofenol	Amarillo	Azul púrpura	3.0–4.6
Anaranjado de metilo	Anaranjado	Amarillo	3.1–4.4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4.2–6.3
Azul de clorofenol	Amarillo	Rojo	4.8–6.4
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6.0–7.6
Rojo de cresol	Amarillo	Rojo	7.2–8.8
Fenolftaleína	Incoloro	Rosa intenso	8.3–10.0

* *El intervalo de pH se define como el intervalo en que el indicador cambia de color ácido al color básico.*

Ejercicio ¿Cuáles indicadores de la tabla 16.1 utilizaría para las siguientes titulaciones: *a*) HBr con CH_3NH_2?, *b*) HNO_3 con NaOH?, *c*) HNO_2 con KOH?

16.6 Equilibrios de solubilidad

Las reacciones de precipitación son importantes en la industria, la medicina y la vida diaria. Por ejemplo, la preparación de muchos reactivos industriales esenciales como el carbonato de sodio (Na_2CO_3) se basa en reacciones de precipitación. Cuando el esmalte de los dientes, que está formado principalmente por hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$], se disuelve en un medio ácido, se produce caries. El sulfato de bario ($BaSO_4$), un compuesto insoluble opaco a los rayos X, se utiliza para el diagnóstico de trastornos del tracto digestivo. Las estalactitas y estalagmitas, que están constituidas de carbonato de calcio ($CaCO_3$), son producto de una reacción de precipitación, al igual que muchos alimentos, como el dulce de chocolate.

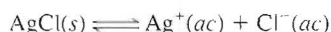


Para examinar el tracto digestivo se utiliza una suspensión acuosa de $BaSO_4$.

Las reglas generales para predecir la solubilidad de los compuestos iónicos en agua se describieron en la sección 4.2. Aunque estas reglas son útiles, no permiten hacer predicciones cuantitativas de la cantidad de un compuesto iónico dado que se disolverá en agua. Para desarrollar un enfoque cuantitativo se parte de lo que se conoce acerca del equilibrio químico. A menos que se señale otra cosa, se sobreentiende que el disolvente es agua y la temperatura es de 25°C para los procesos de solubilidad que a continuación se describen.

El producto de solubilidad

Considere una disolución saturada de cloruro de plata que está en contacto con cloruro de plata sólido. El equilibrio de solubilidad se representa como



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

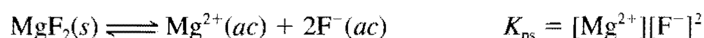
Debido a que algunas sales como el AgCl se comportan como electrólitos fuertes, es válido suponer que todo el AgCl que se disuelve en agua se disocia por completo en iones Ag^+ y Cl^-. Del capítulo 14 se sabe que para reacciones heterogéneas, la concentración del sólido es una constante. Así que la constante de equilibrio para la disolución de AgCl (véase el ejemplo 14.5) se puede escribir como

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

donde $\boldsymbol{K_{ps}}$ se conoce como la constante del producto de solubilidad o simplemente *el producto de solubilidad.* En general, el **producto de solubilidad** de un compuesto es *el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio.*

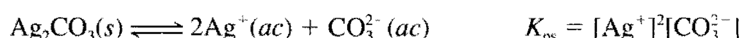
Puesto que cada unidad de AgCl contiene un ion Ag^+ y un ion Cl^-, la expresión de su producto de solubilidad es particularmente fácil de escribir. Los siguientes casos son más complicados:

-  MgF_2



$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2F^-(ac) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$

-  Ag_2CO_3



$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

-  $Ca_3(PO_4)_2$



$$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

En la tabla 16.2 se dan los productos de solubilidad de diversas sales de baja solubilidad. Las sales solubles, como el NaCl y el KNO_3, que tienen valores de K_{ps} muy grandes, no se incluyen en la tabla, por la misma razón que tampoco se incluyen los

Tabla 16.2 Productos de solubilidad de algunos compuestos iónicos ligeramente solubles a 25°C

Compuesto	K_{ps}	Compuesto	K_{ps}
Bromuro de cobre(I) (CuBr)	4.2×10^{-8}	Hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$]	1.2×10^{-11}
Bromuro de plata (AgBr)	7.7×10^{-13}	Hidróxido de zinc [$Zn(OH)_2$]	1.8×10^{-14}
Carbonato de bario ($BaCO_3$)	8.1×10^{-9}	Sulfato de bario ($BaSO_4$)	1.1×10^{-10}
Carbonato de calcio ($CaCO_3$)	8.7×10^{-9}	Sulfato de estroncio ($SrSO_4$)	3.8×10^{-7}
Carbonato de estroncio ($SrCO_3$)	1.6×10^{-9}	Sulfato de plata (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Carbonato de magnesio ($MgCO_3$)	4.0×10^{-5}	Sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}
Carbonato de plata (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}	Sulfuro de cadmio (CdS)	8.0×10^{-28}
Carbonato de plomo(II) ($PbCO_3$)	3.3×10^{-14}	Sulfuro de cobalto(II) (CoS)	4.0×10^{-21}
Cloruro de mercurio(I) (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}	Sulfuro de cobre(II) (CuS)	6.0×10^{-37}
Cloruro de plata (AgCl)	1.6×10^{-10}	Sulfuro de estaño(II) (SnS)	1.0×10^{-26}
Cloruro de plomo(II) ($PbCl_2$)	2.4×10^{-4}	Sulfuro de hierro(II) (FeS)	6.0×10^{-19}
Cromato de plomo(II) ($PbCrO_4$)	2.0×10^{-14}	Sulfuro de manganeso(II) (MnS)	3.0×10^{-14}
Fluoruro de bario (BaF_2)	1.7×10^{-6}	Sulfuro de mercurio(II) (HgS)	4.0×10^{-54}
Fluoruro de calcio (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Sulfuro de níquel(II) (NiS)	1.4×10^{-24}
Fluoruro de plomo(II) (PbF_2)	4.1×10^{-8}	Sulfuro de plata (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$]	1.2×10^{-26}	Sulfuro de plomo(II) (PbS)	3.4×10^{-28}
Hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$]	1.8×10^{-33}	Sulfuro de zinc (ZnS)	3.0×10^{-23}
Hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$]	8.0×10^{-6}	Yoduro de cobre(I) (CuI)	5.1×10^{-12}
Hidróxido de cobre(II) [$Cu(OH)_2$]	2.2×10^{-20}	Yoduro de plata (AgI)	8.3×10^{-17}
Hidróxido de cromo(III) [$Cr(OH)_3$]	3.0×10^{-29}	Yoduro de plomo(II) (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Hidróxido de hierro(II) [$Fe(OH)_2$]	1.6×10^{-14}	Cloruro de plomo(II) ($PbCl_2$)	2.4×10^{-4}
Hidróxido de hierro(III) [$Fe(OH)_3$]	1.1×10^{-36}	Sulfuro de zinc (ZnS)	3.0×10^{-23}

valores de K_a para ácidos fuertes en la tabla 15.3. El valor de K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto iónico, es decir, entre menor sea su valor menos soluble será el compuesto. Sin embargo, al utilizar los valores de K_{ps} para comparar solubilidades, se deben elegir los compuestos que tengan fórmulas semejantes, como AgCl y ZnS, o CaF_2 y $Fe(OH)_2$.

Como nota aclaratoria, recuerde que en el capítulo 15 (página 604), se supuso que las sustancias disueltas muestran un comportamiento ideal para los cálculos de concentración de disoluciones; pero esto no siempre es válido. Por ejemplo, una disolución de fluoruro de bario (BaF_2) puede contener además de los iones Ba^{2+} y F^-, un par iónico neutro y un par iónico con carga, como BaF_2 y BaF^+. Además, muchos aniones de los compuestos iónicos descritos en la tabla 16.2 son bases conjugadas de ácidos débiles. Por ejemplo, en el sulfuro de cobre (CuS), el ion S^{2-} se puede hidrolizar de la siguiente manera


$$S^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(ac) + OH^-(ac)$$


$$HS^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S^-(ac) + OH^-(ac)$$

Y los iones de metales pequeños sumamente cargados, como Al^{3+} y Bi^{3+}, experimentan hidrólisis, de acuerdo con lo que se estudió en la sección 15.10. Tanto la formación del par iónico como la hidrólisis de la sal disminuyen las concentraciones de los iones que aparecen en la expresión de la K_{ps}; no obstante, en esta sección no interesa la desviación del comportamiento ideal.

Para la disolución de un sólido iónico en medio acuoso, puede darse cualquiera de las siguientes condiciones: 1) la disolución no está saturada, 2) la disolución está saturada o 3) la disolución está sobresaturada. Para las concentraciones de iones que no corresponden a condiciones de equilibrio se utiliza el cociente de reacción Q (véase la sección 14.4), que en este caso se denomina *producto iónico (Q)*, para predecir si se formará un precipitado. Advierta que Q tiene la misma forma de K_{ps}, excepto que las concentraciones de los iones *no son* concentraciones de equilibrio. Por ejemplo, si se mezcla una disolución que contenga iones Ag^+ con otra que tenga iones Cl^-, el producto iónico estará dado por

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

El subíndice 0 indica que éstas son concentraciones iniciales y que no necesariamente corresponden a las del equilibrio. Las relaciones que se pueden establecer entre Q y K_{ps} son

$Q < K_{ps}$ $[Ag^+]_0[Cl^-]_0 < 1.6 \times 10^{-10}$	Disolución insaturada
$Q = K_{ps}$ $[Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$	Disolución saturada
$Q > K_{ps}$ $[Ag^+]_0[Cl^-]_0 > 1.6 \times 10^{-10}$	Disolución sobresaturada; el AgCl precipitará hasta que el producto de las concentraciones iónicas sea igual a 1.6×10^{-10}

Solubilidad molar y solubilidad

Hay dos formas de expresar la solubilidad de una sustancia: como ***solubilidad molar***, que es *el número de moles de soluto en un litro de una disolución saturada (mol/L)*, y como ***solubilidad***, que es *el número de gramos de soluto en un litro de una disolución saturada (g/L)*. Observe que todas estas expresiones se refieren a la concentración de disoluciones saturadas a una temperatura dada (que suele ser 25°C).

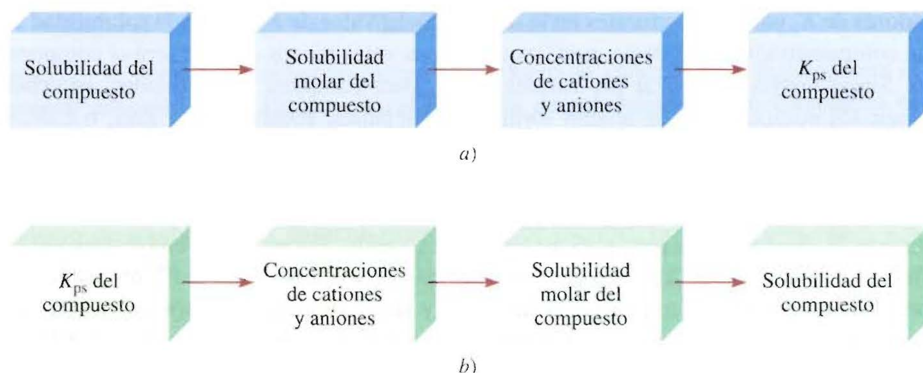


FIGURA 16.8 *Secuencia de pasos a) para calcular la K_{ps}, a partir de los datos de solubilidad y b) para calcular la solubilidad a partir del valor de la K_{ps}.*

Tanto la solubilidad molar como la solubilidad son cantidades apropiadas para el trabajo del laboratorio, y se utilizan para determinar la K_{ps} mediante los pasos señalados en la figura 16.8 *a)*. En el ejemplo 16.8 se muestra este procedimiento.



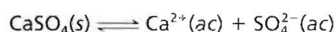
El sulfato de calcio se emplea como agente desecante y para fabricar pinturas, cerámicas y papel. El yeso de Paris es una forma hidratada del sulfato de calcio que se utiliza para hacer férulas para los huesos rotos.

Ejemplo 16.8 De manera experimental se encontró que la solubilidad del sulfato de calcio es de 0.67 g/L. Calcule el valor de la K_{ps} para este compuesto.

Razonamiento y solución Para convertir la solubilidad en K_{ps}, es necesario convertir g/L en mol/L. En primer lugar, se calcula el número de moles de $CaSO_4$ disueltos en 1 L de disolución:

$$\frac{0.67 \text{ g } CaSO_4}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{136.2 \text{ g } CaSO_4} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

El equilibrio de solubilidad



$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

muestra que por cada mol de $CaSO_4$ disuelto se forma 1 mol de Ca^{2+} y 1 mol de SO_4^{2-}. Así que, en el equilibrio

$$[Ca^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3}\, M \quad \text{y} \quad [SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3}\, M$$

Ahora se puede calcular la K_{ps}:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \\ &= (4.9 \times 10^{-3})(4.9 \times 10^{-3}) \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Problema similar: 16.44.

Ejercicio La solubilidad del cromato de plomo ($PbCrO_4$) es 4.5×10^{-5} g/L. Calcule el producto de solubilidad de este compuesto.



Algunas veces se da el valor de la K_{ps} para un compuesto y se pide calcular su solubilidad molar. Por ejemplo, la K_{ps} del bromuro de plata (AgBr) es 7.7×10^{-13}. Su solubilidad molar se puede calcular con el mismo procedimiento descrito en la página 613 para las constantes de ionización de ácidos. Primero se identifican las especies presentes en el equilibrio. En este caso se tienen iones Ag^+ y Br^-. Sea *s* la solubilidad molar (en moles/L) del AgBr. Puesto que una unidad de AgBr produce un ion Ag^+ y un ion Br^-, sus concentraciones de equilibrio, $[Ag^+]$ y $[Br^-]$, son iguales a *s*. Los cambios de concentración se resumen en la siguiente tabla:

	$AgBr(s) \rightleftharpoons$	$Ag^+(ac)$ +	$Br^-(ac)$
Inicial (M):		0.00	0.00
Cambio (M):		$+s$	$+s$
En el equilibrio (M):		s	s

De la tabla 16.2 se escribe

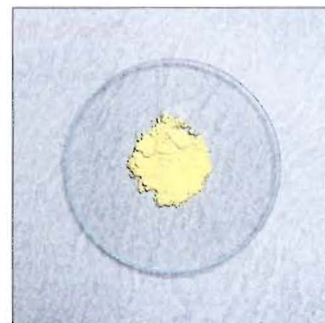
$$K_{ps} = [Ag^+][Br^-]$$
$$7.7 \times 10^{-13} = (s)(s)$$
$$s = \sqrt{7.7 \times 10^{-13}} = 8.8 \times 10^{-7}\ M$$

Por tanto, en el equilibrio

$$[Ag^+] = 8.8 \times 10^{-7}\ M$$
$$[Br^-] = 8.8 \times 10^{-7}\ M$$

Así, la solubilidad molar del AgBr también es $8.8 \times 10^{-7}\ M$.

En el ejemplo siguiente se utiliza este método.


El bromuro de plata se utiliza en emulsiones fotográficas.

Ejemplo 16.9 Con los datos de la tabla 16.2, calcule la solubilidad del hidróxido de cobre(II), $Cu(OH)_2$, en g/L.

Razonamiento y solución Para convertir K_{ps} en solubilidad, primero es necesario calcular el número de moles del compuesto disuelto y después la masa en gramos a partir de su masa molar.

Paso 1: Cuando el $Cu(OH)_2$ se disocia, las especies que hay en la disolución son los iones Cu^{2+} y OH^-.

Paso 2: Sea s la solubilidad molar del $Cu(OH)_2$. Como una unidad de $Cu(OH)_2$ produce un ion Cu^{2+} y dos iones OH^-, en el equilibrio $[Cu^{2+}]$ es s y $[OH^-]$ es $2s$. Los cambios de concentración se resumen en la siguiente tabla:

	$Cu(OH)_2(s) \longrightarrow$	$Cu^{2+}(ac)$ +	$2OH^-(ac)$
Inicial (M):		0.00	0.00
Cambio (M):		$+s$	$+2s$
En el equilibrio (M):		s	$2s$

Paso 3:

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2$$
$$2.2 \times 10^{-20} = (s)(2s)^2$$
$$s^3 = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{4} = 5.5 \times 10^{-21}$$

Al despejar s, se obtiene $s = 1.8 \times 10^{-7}\ M$

Se sabe que la masa molar del $Cu(OH)_2$ es 97.57 g/mol y como ya se conoce su solubilidad molar, es posible calcular la solubilidad en g/L:

$$\text{solubilidad del } Cu(OH)_2 = \frac{1.8 \times 10^{-7} \text{mol } Cu(OH)_2}{1 \text{ L soln}} \times \frac{97.57 \text{ g } Cu(OH)_2}{1 \text{ mol } Cu(OH)_2}$$
$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$


El hidróxido de cobre(II) se utiliza como plaguicida y para tratar las semillas.

Problema similar: 16.46.

Ejercicio Calcule la solubilidad del cloruro de plata (AgCl) en g/L.

Tabla 16.3 Relación entre K_{ps} y solubilidad molar (s)

Compuesto	Expresión de K_{ps}	Catión	Anión	Relación entre K_{ps} y s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF_2	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	$2s$	$K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{ps} = 27s^4;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{ps} = 108s^5;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

Como muestran los ejemplos anteriores, la solubilidad y el producto de solubilidad son cantidades que están relacionadas. Si se conoce una es posible calcular la otra, pero cada una proporciona información diferente. La tabla 16.3 muestra las relaciones entre la solubilidad molar y el producto de solubilidad de algunos compuestos iónicos.

Cuando se efectúan cálculos de solubilidad y/o producto de solubilidad, deben recordarse los siguientes puntos importantes:



- La solubilidad es la cantidad de sustancia que se disuelve en una cantidad dada de agua. En los cálculos de equilibrios de solubilidad, por lo general ésta se expresa como *gramos* de soluto por litro de disolución. La solubilidad molar es el número de *moles* de soluto por litro de disolución.
- El producto de solubilidad es una constante de equilibrio.
- La solubilidad molar, la solubilidad y el producto de solubilidad se refieren todos a una *disolución saturada*.

Predicción de las reacciones de precipitación



Un cálculo renal.

Del conocimiento de las reglas de solubilidad (véase la sección 4.2) y de los productos de solubilidad incluidos en la tabla 16.2, es factible predecir si se formará un precipitado cuando se mezclen dos disoluciones o se agregue un compuesto soluble a una disolución. Esta experiencia tiene gran valor práctico. Con el fin de obtener un compuesto dado (en forma de precipitado), en las preparaciones industriales y de laboratorio se pueden ajustar las concentraciones de los iones hasta que el producto iónico exceda el valor de la K_{ps}. La capacidad de predecir las reacciones de precipitación también es muy útil en medicina. Por ejemplo, los cálculos renales, que a menudo resultan muy dolorosos, están constituidos casi por completo de oxalato de calcio, CaC_2O_4 ($K_{ps} = 2.3 \times 10^{-9}$). La concentración fisiológica normal de los iones calcio en el plasma sanguíneo es alrededor de 5 mM (1 mM = 1×10^{-3} M). Los iones oxalato ($C_2O_4^{2-}$), que provienen del ácido oxálico que se encuentra en muchos vegetales como el ruibarbo y la espinaca, reaccionan con los iones calcio y forman oxalato de calcio insoluble, que con el tiempo se acumula en los riñones. Una dieta balanceada ayudará al paciente a disminuir la formación de este precipitado. El ejemplo 16.10 muestra los pasos implicados en las reacciones de precipitación.

Ejemplo 16.10 Exactamente 200 mL de $BaCl_2$ 0.0040 M se agregan a 600 mL exactos de K_2SO_4 0.0080 M. ¿Se formará algún precipitado?

Razonamiento y solución Los iones presentes en la disolución son Ba^{2+}, Cl^-, K^+ y SO_4^{2-}. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la página 109, el único precipitado que se puede formar es el $BaSO_4$:



$$Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s)$$

El número de moles de Ba^{2+} presentes en los 200 mL de la disolución inicial es

$$200\,\text{mL} \times \frac{0.0040\,\text{mol Ba}^{2+}}{1\,\text{L soln}} \times \frac{1\,\text{L}}{1\,000\,\text{mL}} = 8.0 \times 10^{-4}\,\text{mol Ba}^{2+}$$

El volumen total después de combinar las dos disoluciones es de 800 mL, y la concentración de Ba^{2+} en este volumen es

Se supone que los volúmenes son aditivos.

$$[Ba^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-4}\,\text{mol}}{800\,\text{mL}} \times \frac{1\,000\,\text{mL}}{1\,\text{L soln}}$$
$$= 1.0 \times 10^{-3}\,M$$

El número de moles de SO_4^{2-} en los 600 mL de disolución original es

$$600\,\text{mL} \times \frac{0.0080\,\text{mol SO}_4^{2-}}{1\,\text{L soln}} \times \frac{1\,\text{L}}{1\,000\,\text{mL}} = 4.8 \times 10^{-3}\,\text{mol SO}_4^{2-}$$

La concentración de SO_4^{2-} en los 800 mL de la disolución combinada es

$$[SO_4^{2-}] = \frac{4.8 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{800\,\text{mL}} \times \frac{1\,000\,\text{mL}}{1\,\text{L soln}}$$
$$= 6.0 \times 10^{-3}\,M$$

Ahora se deben comparar Q y K_{ps}. De la tabla 16.2 se obtiene que el valor de K_{ps} para el $BaSO_4$ es 1.1×10^{-10}. Como Q es,

$$Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0 = (1.0 \times 10^{-3})(6.0 \times 10^{-3})$$
$$= 6.0 \times 10^{-6}$$

Por tanto,

$$Q > K_{ps}$$

La disolución está sobresaturada porque el valor de Q indica que las concentraciones de los iones son demasiado grandes. Entonces, parte del $BaSO_4$ precipita hasta que

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

Problema similar: 16.49.

Ejercicio Si se añaden 2.00 mL de NaOH 0.200 M a 1.00 L de $CaCl_2$ 0.100 M, ¿se formará un precipitado?

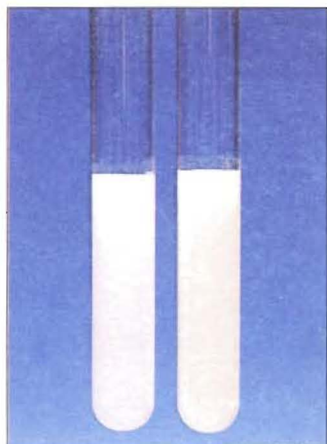
16.7 Separación de iones por precipitación fraccionada

En el análisis químico, en ocasiones conviene eliminar por precipitación un tipo de iones de una disolución y dejar disueltos a los demás. Por ejemplo, cuando se agregan iones sulfato a una disolución que contenga tanto iones bario como iones potasio, se forma un precipitado de $BaSO_4$, con lo que se elimina la mayoría de los iones Ba^{2+} de la disolución. El otro "producto", K_2SO_4, es soluble y quedará en la disolución. El precipitado de $BaSO_4$ se puede separar de la disolución por filtración.

Compuesto	K_{ps}
AgCl	1.6×10^{-10}
AgBr	7.7×10^{-13}
AgI	8.3×10^{-17}

Aunque *ambos* productos fueran insolubles, es posible lograr cierto grado de separación utilizando el reactivo apropiado para llevar a cabo la precipitación. Considere una disolución que contiene iones Cl^-, Br^- y I^-. Estos iones se pueden separar al convertirlos en halogenuros de plata insolubles. Como indican sus valores de K_{ps} que se muestran al margen, la solubilidad de estos halogenuros disminuye del AgCl al AgI. De modo que, cuando un compuesto soluble como el nitrato de plata se añade lentamente a esta disolución, el AgI precipita primero, seguido por el AgBr y por último, el AgCl.

El siguiente ejemplo describe la separación de sólo dos de estos iones (Cl^- y Br^-); aunque este procedimiento se puede aplicar a una disolución que contenga más de dos tipos de iones, con la condición de que se formen precipitados que tengan distinta solubilidad.



AgCl (izquierda) y AgBr (derecha).

Ejemplo 16.11 Se añade lentamente nitrato de plata a una disolución que contiene iones Cl^- y Br^- en concentración 0.020 *M* para cada ion. Calcule la concentración de los iones Ag^+ (en mol/L) necesarios para iniciar la precipitación del AgBr sin que precipite el AgCl.

Razonamiento y solución Éste es un problema de precipitación fraccionada. Dado que la K_{ps} del AgBr es menor que la del AgCl, precipita antes que este último (véase la tabla 16.2). Para el AgBr se escribe

$$K_{ps} = [Ag^+][Br^-]$$

Como $[Br^-] = 0.020\ M$, la concentración de Ag^+ que debe sobrepasarse para que inicie la precipitación del AgBr es

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Br^-]} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.020}$$
$$= 3.9 \times 10^{-11}\ M$$

Por tanto, se necesita que $[Ag^+] > 3.9 \times 10^{-11}\ M$ para iniciar la precipitación del AgBr.

Para el AgCl

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.020}$$
$$= 8.0 \times 10^{-9}\ M$$

Por tanto, para iniciar la precipitación del AgCl se necesita que $[Ag^+] > 8.0 \times 10^{-9}\ M$.

Para precipitar el AgBr sin que precipiten los iones Cl^-, el valor de $[Ag^+]$ debe ser mayor que $3.9 \times 10^{-11}\ M$ y menor que $8.0 \times 10^{-9}\ M$.

Problemas similares: 16.51, 16.52.

Ejercicio Los productos de solubilidad del AgCl y el Ag_3PO_4 son 1.6×10^{-10} y 1.8×10^{-18}, respectivamente. Si se añade Ag^+ (sin modificar volumen) a 1.00 L de una disolución que contiene 0.10 moles de Cl^- y 0.10 moles de PO_4^{3-}, calcule la concentración de iones Ag^+ (en moles/L) que se necesitan para iniciar *a)* la precipitación del AgCl y *b)* la precipitación del Ag_3PO_4.

El ejemplo 16.11 sugiere una pregunta: ¿cuál es la concentración de los iones Br^- que quedan en la disolución justo antes de que el AgCl comience a precipitar? Para contestar esto, suponga que $[Ag^+] = 8.0 \times 10^{-9}\ M$. De modo que

$$\begin{aligned}[\mathrm{Br}^-] &= \frac{K_{ps}}{[\mathrm{Ag}^+]} \\ &= \frac{7.7\times10^{-13}}{8.0\times10^{-9}} \\ &= 9.6\times10^{-5}\,M\end{aligned}$$

El porcentaje de iones Br^- que quedan en solución (el Br^- *no precipitado*) a esa concentración crítica de Ag^+ es

$$\begin{aligned}\%\,\mathrm{Br}^- &= \frac{[\mathrm{Br}^-]_{\text{no precipitado}}}{[\mathrm{Br}^-]_{\text{inicial}}}\times100\% \\ &= \frac{9.6\times10^{-5}\,M}{0.020\,M}\times100\% \\ &= 0.48\%\,\text{no precipitado}\end{aligned}$$

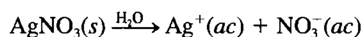
Entonces, el (100 – 0.48)%, o 99.52% del Br^- habrá precipitado justo antes de que el AgCl comience a precipitar. Con este procedimiento es posible separar cuantitativamente los iones Br^- de los iones Cl^-.

16.8 El efecto del ion común y la solubilidad

En la sección 16.2 se estudió el efecto de un ion común en la ionización de los ácidos y de las bases. Aquí se examinará la relación entre el efecto del ion común y la solubilidad.

Como ya se ha señalado, el producto de solubilidad es una constante de equilibrio; la precipitación de un compuesto iónico a partir de una disolución se lleva a cabo siempre que el producto iónico sobrepase el valor de la K_{ps} de esa sustancia. Por ejemplo, en una disolución saturada de AgCl, el producto iónico $[Ag^+][Cl^-]$ es, por supuesto, igual a la K_{ps}. Además, la simple estequiometría indica que $[Ag^+] = [Cl^-]$. Sin embargo, no siempre se cumple esta igualdad.

Suponga que se estudia una disolución en la que están disueltas dos sustancias que tienen un ion en común, por ejemplo, AgCl y $AgNO_3$. Además de la disociación del AgCl, el siguiente proceso también contribuye a la concentración total de los iones plata (el ion común) en la disolución:



$$AgNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

Cuando se añade $AgNO_3$ a una disolución saturada de AgCl, el incremento de $[Ag^+]$ hará que el producto iónico sea mayor que el producto de solubilidad:

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > K_{ps}$$

Para restablecer el equilibrio, precipitará una parte de AgCl, como lo predice el principio de Le Châtelier, hasta que el producto iónico vuelva a ser igual a la K_{ps}. El efecto que tiene añadir un ion común es, entonces, una *disminución* de la solubilidad de la sal (AgCl) en la disolución. Observe que en este caso, $[Ag^+]$ ya no es igual a $[Cl^-]$ en el equilibrio, sino que $[Ag^+] > [Cl^-]$.

En el ejemplo siguiente se muestra el efecto del ion común en la solubilidad.

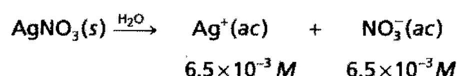
A una temperatura dada, lo único que se modifica (disminuye) por efecto del ion común es la solubilidad de un compuesto. Su producto de solubilidad, que es una constante de equilibrio, permanece igual independientemente de que estén presentes otras sustancias en la disolución.

Ejemplo 16.12 Calcule la solubilidad del cloruro de plata (en g/L) en una disolución de nitrato de plata $6.5 \times 10^{-3}\,M$.

Razonamiento y solución Éste es un problema de efecto de ion común. Observe que la presencia del ion común (Ag^+) no modifica el valor de K_{ps} del AgCl. El procedimiento que se sigue es el siguiente:

Paso 1: Las especies relevantes en la disolución son los iones Ag^+ (provenientes del AgCl y del $AgNO_3$) y los iones Cl^-. Los iones NO_3^- son iones espectadores.

Paso 2: Como el $AgNO_3$ es un electrólito fuerte soluble, se disocia por completo:



$$AgNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(ac) + NO_3^-(ac)$$
$$6.5\times10^{-3}\,M \qquad 6.5\times10^{-3}\,M$$

Sea *s* la solubilidad molar del AgCl en la disolución de $AgNO_3$. En resumen, los cambios en las concentraciones son:

	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (*M*):	6.5×10^{-3}		0.00
Cambio (*M*):	$+s$		$+s$
En el equilibrio (*M*):	$(6.5\times10^{-3}+s)$		s

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$1.6\times10^{-10} = (6.5\times10^{-3}+s)(s)$$

Como el AgCl es muy insoluble y la presencia de los iones Ag^+ del $AgNO_3$ disminuye aún más su solubilidad, *s* debe ser mucho menor que 6.5×10^{-3}. Por tanto, al aplicar la aproximación $6.5\times10^{-3}+s\approx6.5\times10^{-3}$, se obtiene

$$1.6\times10^{-10} = 6.5\times10^{-3}\,s$$
$$s = 2.5\times10^{-8}\,M$$

Paso 4: En el equilibrio

$$[Ag^+] = (6.5\times10^{-3}+2.5\times10^{-8})\,M \approx 6.5\times10^{-3}\,M$$
$$[Cl^-] = 2.5\times10^{-8}\,M$$

de manera que la aproximación hecha en el paso 2 queda justificada. Como todos los iones Cl^- deben provenir del AgCl, la cantidad de AgCl disuelta en la disolución de $AgNO_3$ también es $2.5\times10^{-8}\,M$. Entonces, como se conoce la masa molar de AgCl (143.4 g), se procede a calcular la solubilidad del AgCl como se muestra enseguida:

$$\text{solubilidad de AgCl en la disolución de } AgNO_3 = \frac{2.5\times10^{-8}\text{mol AgCl}}{1\,\text{L soln}}\times\frac{143.4\text{ g AgCl}}{1\text{ mol AgCl}}$$
$$= 3.6\times10^{-6}\text{ g/L}$$

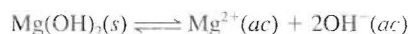
Problema similar: 16.55.

Comentario La solubilidad del AgCl en agua pura es 1.9×10^{-3} g/L (véase el ejercicio del ejemplo 16.9), de modo que la respuesta es razonable.

Ejercicio Calcule la solubilidad, en g/L, del AgBr en *a*) agua pura y *b*) en NaBr 0.0010 *M*.

16.9 El pH y la solubilidad

La solubilidad de muchas sustancias también depende del pH de la disolución. Considere el equilibrio de solubilidad del hidróxido de magnesio:



$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Al añadir iones OH^- (con lo que aumenta el pH), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y disminuye la solubilidad del $Mg(OH)_2$. (Éste es otro ejemplo del efecto del ion común). Por otra parte, al añadir iones H^+ (con lo que disminuye el pH), el equilibrio se desplaza hacia la derecha y la solubilidad del $Mg(OH)_2$ aumenta. Por ello, las bases insolubles tienden a disolverse en disoluciones ácidas. De igual forma, los ácidos insolubles se disuelven en disoluciones básicas.

Para examinar el efecto cuantitativo del pH en la solubilidad del $Mg(OH)_2$, primero se calcula el pH de una disolución saturada de $Mg(OH)_2$. Se escribe

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$$

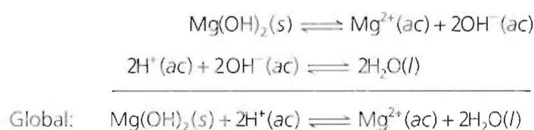
Sea s la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$. Se procede como en el ejemplo 16.9,

$$K_{ps} = (s)(2s)^2 = 4s^3$$
$$4s^3 = 1.2 \times 10^{-11}$$
$$s^3 = 3.0 \times 10^{-12}$$
$$s = 1.4 \times 10^{-4}\, M$$

Por tanto, en el equilibrio

$$[OH^-] = 2 \times 1.4 \times 10^{-4}\, M = 2.8 \times 10^{-4}\, M$$
$$pOH = -\log(2.8 \times 10^{-4}) = 3.55$$
$$pH = 14.00 - 3.55 = 10.45$$

En un medio con un pH menor que 10.45, la solubilidad del $Mg(OH)_2$ debería aumentar. Esta conclusión se basa en el hecho de que un pH más bajo significa una mayor concentración de $[H^+]$ y una menor concentración de $[OH^-]$, como se esperaría de la expresión $K_w = [H^+][OH^-]$. En consecuencia, el valor de $[Mg^{2+}]$ aumenta para mantener la condición de equilibrio y se disuelve más $Mg(OH)_2$. El proceso de disolución y el efecto de los iones H^+ adicionales se resume así:



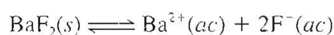
$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$
$$2H^+(ac) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$
$$\text{Global:}\quad Mg(OH)_2(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$$



La leche de magnesia contiene $Mg(OH)_2$ y se emplea para aliviar la acidez del estómago.

Si el pH del medio fuera mayor que 10.45, $[OH^-]$ sería mayor y la solubilidad de $Mg(OH)_2$ disminuiría por efecto del ion común (OH^-).

El pH también influye en la solubilidad de las sales que contienen un anión básico. Por ejemplo, el equilibrio de solubilidad del BaF_2 es



$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$

y

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][F^-]^2$$

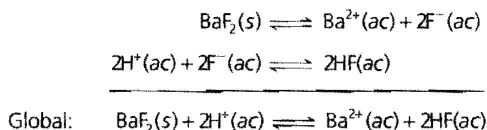
En un medio ácido, la $[H^+]$ alta desplazará el siguiente equilibrio hacia la derecha:

Recuerde que el HF es un ácido débil.



$$H^+(ac) + F^-(ac) \rightleftharpoons HF(ac)$$

Como $[F^-]$ disminuye, $[Ba^{2+}]$ debe aumentar para mantener la condición de equilibrio y se disuelve más BaF_2. El proceso de disolución y el efecto del pH sobre la solubilidad del BaF_2 se resume así:



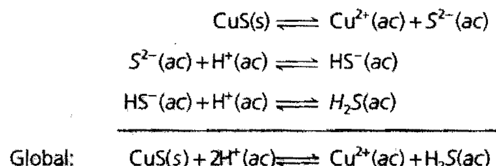
$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$
$$2H^+(ac) + 2F^-(ac) \rightleftharpoons 2HF(ac)$$
$$\text{Global:} \quad BaF_2(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2HF(ac)$$

La solubilidad de las sales que contienen aniones que no se hidrolizan (por ejemplo, Cl^-, Br^- y I^-) no se modifica por el pH.

Los ejemplos siguientes muestran el efecto del pH sobre la solubilidad.

Ejemplo 16.13 ¿Cuál de los siguientes compuestos será más soluble en una disolución ácida que en el agua: *a*) CuS, *b*) AgCl, *c*) $PbSO_4$?

Razonamiento y solución *a*) El CuS será más soluble en una disolución ácida debido a la basicidad del ion S^{2-}. Los equilibrios ácido-base y de solubilidad se resumen a continuación:



$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + S^{2-}(ac)$$
$$S^{2-}(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HS^-(ac)$$
$$HS^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2S(ac)$$
$$\text{Global:} \quad CuS(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + H_2S(ac)$$

Ya que tanto el HS^- como el H_2S son ácidos débiles, el equilibrio anterior se desplazará hacia la derecha, con lo cual se disuelve una mayor cantidad de CuS.

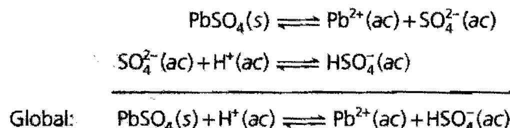
b) El equilibrio de solubilidad es



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Como el Cl^- es la base conjugada de un ácido fuerte (HCl), la solubilidad del AgCl no se modifica en una disolución ácida.

c) El $PbSO_4$ será más soluble en una disolución ácida debido a la basicidad del ion SO_4^{2-}. Los equilibrios ácido-base y de solubilidad se resumen a continuación:



$$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$
$$SO_4^{2-}(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HSO_4^-(ac)$$
$$\text{Global:} \quad PbSO_4(s) + H^+(ac) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + HSO_4^-(ac)$$

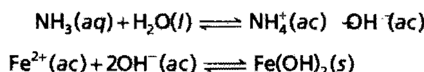
Sin embargo, como el HSO_4^- tiene una constante de ionización muy alta (véase la tabla 15.5), el equilibrio anterior se desplaza ligeramente hacia la derecha. Por tanto, la solubilidad del $PbSO_4$ sólo aumenta un poco en una disolución ácida.

Problema similar: 16.60.

Ejercicio ¿Los siguientes compuestos son más solubles en agua o en una disolución ácida? *a*) $Ca(OH)_2$, *b*) $Mg_3(PO_4)_2$, *c*) $PbBr_2$.

Ejemplo 16.14 Calcule la concentración de amoniaco acuoso necesaria para iniciar la precipitación del hidróxido de hierro(II) de una disolución 0.0030 *M* de $FeCl_2$.

Razonamiento y solución El amoniaco reacciona con agua formando iones OH^-, que a su vez reaccionan con Fe^{2+} para formar $Fe(OH)_2$. Los equilibrios de interés son:



$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$Fe^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(s)$$

Primero se encuentra la concentración de OH^- por arriba de la cual comienza a precipitar el $Fe(OH)_2$. Se escribe

$$K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1.6 \times 10^{-14}$$

Como el $FeCl_2$ es un electrólito fuerte, $[Fe^{2+}] = 0.0030\ M$ y

$$[OH^-]^2 = \frac{1.6 \times 10^{-14}}{0.0030} = 5.3 \times 10^{-12}$$
$$[OH^-] = 2.3 \times 10^{-6}\ M$$

Enseguida, se calcula la concentración de NH_3 que aportará $2.3 \times 10^{-6}\ M$ de iones OH^-. Sea x la concentración inicial de NH_3 en moles/L. A continuación se resumen los cambios de concentración debidos a la ionización del amoniaco:

	$NH_3(ac)$	$+ H_2O(l) \rightleftharpoons$	$NH_4^+(ac)$	$+$	$OH^-(ac)$
Inicial (M):	x		0.00		0.00
Cambio (M):	-2.3×10^{-6}		$+2.3 \times 10^{-6}$		$+2.3 \times 10^{-6}$
Equilibrio (M):	$(x - 2.3 \times 10^{-6})$		2.3×10^{-6}		2.3×10^{-6}

Se sustituyen las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de ionización,

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$
$$\frac{(2.3 \times 10^{-6})(2.3 \times 10^{-6})}{(x - 2.3 \times 10^{-6})} = 1.8 \times 10^{-5}$$

y se despeja x para obtener

$$x = 2.6 \times 10^{-6}\ M$$

Por tanto, la concentración de NH_3 debe ser ligeramente mayor que $2.6 \times 10^{-6}\ M$ para iniciar la precipitación del $Fe(OH)_2$.

Problema similar: 16.64.

Ejercicio Determine si se formará un precipitado o no cuando se agreguen 2.0 mL de NH_3 0.60 M a 1.0 L de $FeSO_4$ $1.0 \times 10^{-3}\ M$.

16.10 Los equilibrios de iones complejos y la solubilidad

Las reacciones entre ácidos y bases de Lewis, en las que se combina un catión metálico con una base de Lewis, llevan a formar iones complejos. Un ***ion complejo*** se define como *un ion que contiene un catión metálico central enlazado a una o más moléculas o iones*. Los iones complejos son fundamentales para muchos procesos químicos y biológicos. En esta sección se estudiará el efecto que tiene la formación de un ion complejo en la solubilidad. En el capítulo 22 se estudiarán con más detalle las propiedades químicas de los iones complejos.

Los ácidos y las bases de Lewis se estudian en la sección 15.12.

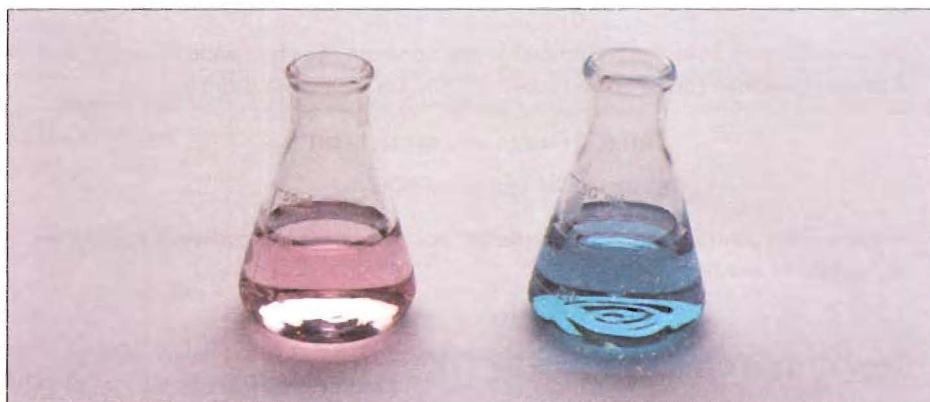
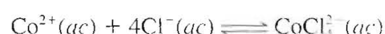


FIGURA 16.9 *Izquierda: Una disolución acuosa de cloruro de cobalto(II). El color rosa se debe a la presencia de los iones $Co(H_2O)_6^{2+}$. Derecha: Después de añadir HCl a la disolución, ésta se vuelve azul debido a la formación de los iones complejos $CoCl_4^{2-}$.*

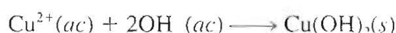
De acuerdo con esta definición, el $Co(H_2O)_6^{2+}$ mismo es un ion complejo. Cuando se escribe esta fórmula indica que el ion Co^{2+} está hidratado.

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos porque poseen más de un estado de oxidación. Esta propiedad les permite funcionar en forma efectiva como ácidos de Lewis, cuando reaccionan con varios tipos de moléculas o iones que sirven como donadores de electrones, o bases de Lewis. Por ejemplo, una disolución de cloruro de cobalto(II) es de color rosa debido a la presencia de los iones $Co(H_2O)_6^{2+}$ (figura 16.9). Cuando se le añade HCl, la disolución se vuelve azul debido a la formación del ion complejo $CoCl_4^{2-}$:



$$Co^{2+}(ac) + 4Cl^-(ac) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(ac)$$

El sulfato de cobre (II), ($CuSO_4$), se disuelve en agua y forma una disolución azul. Este color se debe a los iones de cobre(II) hidratados; muchos otros sulfatos (como el Na_2SO_4) son incoloros. Cuando se añaden unas *cuantas gotas* de disolución concentrada de amoniaco a una disolución de $CuSO_4$ se forma un precipitado azul pálido de hidróxido de cobre(II):



$$Cu^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$$

Los iones OH^- provienen de la disolución de amoniaco. Si agrega más NH_3, el precipitado azul se redisuelve y la disolución adquiere un hermoso color azul intenso, que ahora se debe a la formación del ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (figura 16.10):



$$Cu(OH)_2(s) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

De esta manera, la formación del ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ aumenta la solubilidad del $Cu(OH)_2$.

Una medida de la tendencia de un ion metálico a formar un ion complejo particular está dada por la ***constante de formación K_f*** (también conocida como *constante de estabilidad*), que es *la constante de equilibrio de la formación del ion complejo.* Cuanto mayor sea la K_f, más estable es el ion complejo. En la tabla 16.4 se dan las constantes de formación de varios iones complejos.

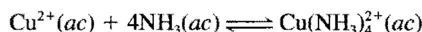


FIGURA 16.10 *Izquierda: Una disolución acuosa de sulfato de cobre (II). Centro: Después de añadir unas gotas de una disolución acuosa concentrada de amoniaco, se forma un precipitado azul tenue de $Cu(OH)_2$. Derecha: Al añadir más disolución concentrada de amoniaco, el precipitado de $Cu(OH)_2$ se disuelve y se forma el ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ de color azul oscuro.*

Tabla 16.4 Constantes de formación de algunos iones complejos en agua a 25°C

Ion complejo	Expresión de equilibrio	Constante de formación (K_f)
$Ag(NH_3)_2^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	1.5×10^7
$Ag(CN)_2^-$	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	1.0×10^{21}
$Cu(CN)_4^{2-}$	$Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$	5.0×10^{13}
$Cd(CN)_4^{2-}$	$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$	2.0×10^6
$HgCl_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$Hg(CN)_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}$	5.0×10^{31}
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

La formación del ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$ se expresa como



$$Cu^{2+}(ac) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$$

y su constante de formación es

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

El valor tan grande de la K_f indica que el ion complejo es muy estable en disolución y explica que haya una concentración muy baja de iones cobre(II) en el equilibrio.

Ejemplo 16.15 Una cantidad de 0.20 moles de $CuSO_4$ se añade a un litro de disolución de NH_3 1.20 *M*. ¿Cuál es la concentración de los iones Cu^{2+} en el equilibrio?

Razonamiento y solución La adición de $CuSO_4$ a la disolución de NH_3 lleva a formar el ion complejo



$$Cu^{2+}(ac) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$$

Como la K_f es muy grande (5.0×10^{13}), la reacción está muy desplazada a la derecha. Como una buena aproximación, se puede suponer que prácticamente todos los iones Cu^{2+} disueltos se transforman en iones $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Así que la cantidad de NH_3 consumido en la formación de los iones complejos es 4×0.20 moles = 0.80 moles. (Observe que al inicio hay 0.20 moles de Cu^{2+} en la disolución y que se necesitan cuatro moléculas de amoniaco para formar un complejo con un ion Cu^{2+}.) Por tanto, la concentración de NH_3 en el equilibrio es (1.20 – 0.80) *M*, o 0.40 *M*, y la de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ es 0.20 *M*, igual que la concentración inicial de Cu^{2+}. Como el ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$ se disocia poco, la concentración de iones Cu^{2+} en el equilibrio se expresa como x y se escribe

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

$$\frac{0.20}{x(0.40)^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

Al despejar x, y tomando en cuenta que el volumen de la disolución es 1 L, se obtiene

$$x = 1.6 \times 10^{-13}\ M = [Cu^{2+}]$$

Problema similar: 16.67.

Comentario Esta aproximación se justifica porque el valor de $[Cu^{2+}]$ en el equilibrio es muy pequeño en comparación con 0.20 *M*.

Ejercicio Si se disuelven 2.50 g de $CuSO_4$ en 9.0×10^2 mL de NH_3 0.30 *M*, ¿cuáles son las concentraciones de Cu^{2+}, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ y de NH_3 en el equilibrio?

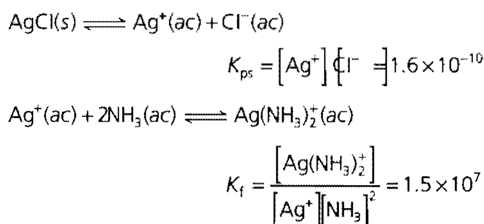
El efecto que produce la formación de un ion complejo es, por lo general, *aumentar* la solubilidad de una sustancia, como se verá en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 16.16 Calcule la solubilidad molar del AgCl en una disolución 1.0 *M* de NH_3.

Razonamiento y solución Ya se ha señalado que los iones Ag^+ forman un ion complejo con NH_3 (véase la tabla 16.4). Por tanto, para calcular la solubilidad molar del AgCl en la disolución de amoniaco, es necesario determinar la concentración del ion complejo.

Paso 1: Al inicio, las especies que están en la disolución son los iones Ag^+, Cl^- y el NH_3. La reacción entre los iones Ag^+ y el NH_3 produce el ion complejo $Ag(NH_3)_2^+$.

Paso 2. Las reacciones en el equilibrio son



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$Ag^+(ac) + 2NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$$

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.5 \times 10^7$$



$$\text{Global:} \quad AgCl(s) + 2NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) + Cl^-(ac)$$

La constante de equilibrio K para la reacción global es el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales (véase la sección 14.2):

$$K = K_{ps}K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

$$= (1.6 \times 10^{-10})(1.5 \times 10^7)$$

$$= 2.4 \times 10^{-3}$$

Sea s la solubilidad molar del AgCl (mol/L). A continuación se resumen los cambios en las concentraciones debidos a la formación del ion complejo:

	$AgCl(s)$ +	$2NH_3(ac)$	$\rightleftharpoons$	$Ag(NH_3)_2^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (*M*):		1.0		0.0		0.0
Cambio (*M*):		$-2s$		$+s$		$+s$
Equilibrio (*M*):		$(1.0 - 2s)$		s		s

La constante de formación del ion $Ag(NH_3)_2^+$ es bastante grande, por lo que la mayor parte de los iones plata estará en forma de complejo. En ausencia de amoniaco se tiene que en el equilibrio $[Ag^+] = [Cl^-]$. Sin embargo, como consecuencia de la formación del ion complejo, se puede escribir $[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$.

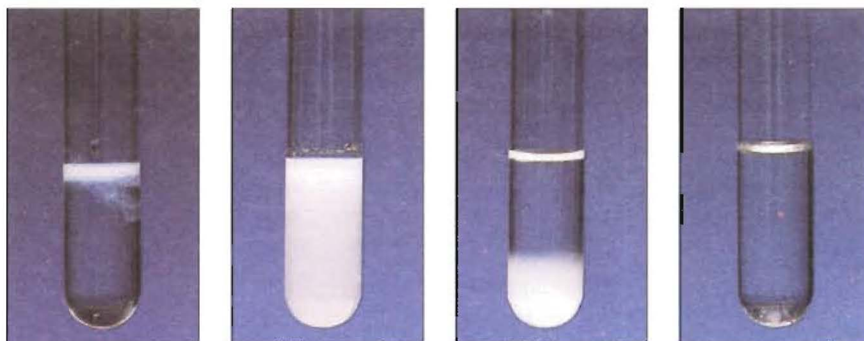


FIGURA 16.11 *De izquierda a derecha: Formación de un precipitado de AgCl cuando se agrega una disolución de $AgNO_3$ a otra de NaCl. Después de agregar una disolución de NH_3, el precipitado de AgCl se disuelve a medida que se forma el complejo de $Ag(NH_3)_2^+$ soluble.*

Paso 3:

$$K = \frac{(s)(s)}{(1.0 - 2s)^2}$$

$$2.4 \times 10^{-3} = \frac{s^2}{(1.0 - 2s)^2}$$

Si se toma la raíz cuadrada de ambos lados, se obtiene

$$0.049 = \frac{s}{1.0 - 2s}$$

$$s = 0.045\ M$$

Paso 4: En el equilibrio, se disuelven 0.045 moles de AgCl en 1 L de disolución 1.0 *M* de NH_3.

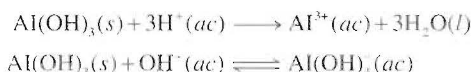
Comentario La solubilidad molar de AgCl en agua pura es 1.3×10^{-5} *M*. De manera que la formación del ion complejo $Ag(NH_3)_2^+$ aumenta la solubilidad del AgCl (figura 16.11).

Problema similar: 16.70.

Ejercicio Calcule la solubilidad molar del AgBr en una disolución 1.0 *M* de NH_3.

Por último, hay un tipo de hidróxidos, conocidos como *hidróxidos anfóteros*, que reaccionan tanto con ácidos como con bases. Entre éstos figuran los hidróxidos $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ y $Cd(OH)_2$. Por ejemplo, el $Al(OH)_3$ reacciona con ácidos y bases de la siguiente manera:

Todos los hidróxidos anfóteros son compuestos insolubles.



$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(l)$$

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(ac)$$

El aumento en la solubilidad del $Al(OH)_3$ en un medio básico obedece a la formación del ion complejo $Al(OH)_4^-$, donde el $Al(OH)_3$ actúa como el ácido de Lewis y el OH^- como la base de Lewis. Otros hidróxidos anfóteros se comportan de manera semejante.

16.11 Aplicación del principio del producto de solubilidad al análisis cualitativo

En la sección 4.6 se revisó el principio del análisis gravimétrico, mediante el cual se mide la cantidad de un ion en una muestra problema. Aquí se describirá de manera breve el ***análisis cualitativo***, que se basa en *la determinación de los tipos de iones presentes en una disolución*. La descripción se centrará sobre todo en los cationes.

Tabla 16.5 Separación de cationes en grupos de acuerdo con sus reacciones de precipitación con diversos reactivos

Grupo	Catión	Reactivo precipitante	Compuesto insoluble	K_{ps}
1	Ag^+	HCl	AgCl	1.6×10^{-10}
	Hg_2^{2+}		Hg_2Cl_2	3.5×10^{-18}
	Pb^{2+}		$PbCl_2$	2.4×10^{-4}
2	Bi^{3+}	H_2S	Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
	Cd^{2+}	en disoluciones	CdS	8.0×10^{-28}
	Cu^{2+}	ácidas	CuS	6.0×10^{-37}
	Sn^{2+}		SnS	1.0×10^{-26}
3	Al^{3+}	H_2S	$Al(OH)_3$	1.8×10^{-33}
	Co^{2+}	en disoluciones	CoS	4.0×10^{-21}
	Cr^{3+}	básicas	$Cr(OH)_3$	3.0×10^{-29}
	Fe^{2+}		FeS	6.0×10^{-19}
	Mn^{2+}		MnS	3.0×10^{-14}
	Ni^{2+}		NiS	1.4×10^{-24}
	Zn^{2+}		ZnS	3.0×10^{-23}
4	Ba^{2+}	Na_2CO_3	$BaCO_3$	8.1×10^{-9}
	Ca^{2+}		$CaCO_3$	8.7×10^{-9}
	Sr^{2+}		$SrCO_3$	1.6×10^{-9}
5	K^+	Sin reactivo	Ninguno	
	Na^+	precipitante	Ninguno	
	NH_4^+		Ninguno	

No debe confundirse a los grupos de la tabla 16.5, que se basan en los productos de solubilidad, con los de la tabla periódica, que se basan en las configuraciones electrónicas de los elementos.

Hay unos 20 cationes comunes que se pueden analizar rápidamente en disolución acuosa. Estos cationes se dividen en cinco grupos de acuerdo con los productos de solubilidad de sus sales insolubles (tabla 16.5). Como una disolución desconocida puede contener desde uno hasta los 20 iones, todo análisis se debe hacer en forma sistemática, del grupo 1 al grupo 5. El procedimiento general para separar estos 20 iones comprende la adición de reactivos precipitantes a una disolución problema.

- **Cationes del grupo 1.** Cuando se agrega HCl diluido a la disolución problema, sólo precipitan los iones Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+} como cloruros insolubles. Todos los demás iones forman cloruros solubles y quedan en la disolución.
- **Cationes del grupo 2.** Después de que los precipitados de cloruro se han separado por filtración, se hace reaccionar sulfuro de hidrógeno con la disolución problema acidificada. En esta condición, la concentración de los iones S^{2-} que quedan disueltos, es despreciable. Por tanto, la precipitación de los sulfuros metálicos se representa mejor como



$$M^{2+}(ac) + H_2S(ac) \rightleftharpoons MS(s) + 2H^+(ac)$$

Al añadir ácido a la disolución, este equilibrio se desplaza hacia la izquierda, de manera que sólo precipitarán los sulfuros metálicos menos solubles, es decir, los que tengan valores de K_{ps} más bajos. Éstos son el Bi_2S_3, CdS, CuS y SnS (véase la tabla 16.5).

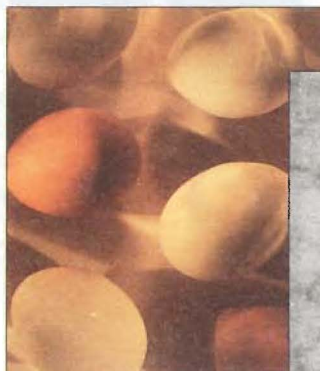
- **Cationes del grupo 3.** En esta etapa se agrega hidróxido de sodio a la disolución para hacerla alcalina. Esto hace que el equilibrio anterior se desplace hacia la derecha. Por tanto, ahora precipitarán los sulfuros más solubles (CoS, FeS, MnS, NiS, ZnS). Observe que los iones Al^{3+} y Cr^{3+} en realidad precipitan como hidróxidos de

La química en acción

Cómo se forma el cascarón de un huevo

La formación del cascarón de un huevo de gallina es un ejemplo fascinante de un proceso de precipitación natural.

Un cascarón de huevo tiene un peso promedio de 5 gramos y está constituido por 40% de calcio. La mayor parte del calcio se asienta en un periodo de 16 horas. Esto significa que se deposita a una velocidad aproximada de 125 miligramos por hora. Como ninguna gallina puede consumir calcio con la suficiente rapidez para satisfacer esta demanda, el calcio lo aporta una estructura ósea especial de los huesos largos de la gallina, donde se acumulan grandes reservas de calcio para formar el cascarón del huevo. [El componente inorgánico del calcio del hueso es el fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, un compuesto insoluble.] Si una gallina se nutre con una dieta baja en calcio, los cascarones de sus huevos se adelgazan progresivamente y para poner un solo huevo, ¡tendría que movilizar 10% del calcio total de sus huesos! Si su alimentación es baja en calcio, en algún momento dejará de producir huevo.

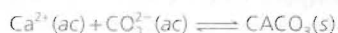


Huevos de gallina



Micrografía de rayos X de un cascarón de huevo donde se aprecian las columnas de calcita.

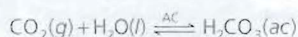
El cascarón del huevo está compuesto sobre todo de calcita, una forma cristalina de carbonato de calcio ($CaCO_3$). Las materias primas, Ca^{2+} y CO_3^{2-}, suelen ser transportadas por la sangre a la glándula del cascarón. El proceso de calcificación es una reacción de precipitación:



$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons CACO_3(s)$$

En la sangre, los iones Ca^{2+} libres están en equilibrio con los iones calcio unidos a las proteínas. Conforme los iones calcio libres son captados por esta glándula, el calcio unido a las proteínas se disocia para restituirlos.

Los iones carbonato necesarios para formar el cascarón de huevo provienen del metabolismo secundario. El dióxido de carbono producido durante el metabolismo se convierte en ácido carbónico (H_2CO_3) por acción de la enzima anhidrasa carbónica (AC):



$$CO_2(g) + H_2O(l) \overset{AC}{\rightleftharpoons} H_2CO_3(ac)$$

El ácido carbónico se ioniza por etapas para formar iones carbonato:



$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$



$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

Como los pollos no transpiran, deben jadear para regular su temperatura. Con el jadeo se exhala más CO_2 del cuerpo del pollo que en la respiración normal. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, este mecanismo desplaza el equilibrio CO_2–H_2CO_3 hacia la izquierda, con lo que disminuye la concentración de iones CO_3^{2-} disueltos y los cascarones del huevo son más delgados. Para remediar este problema, en los climas cálidos a los pollos se les da a beber agua carbonatada. El CO_2 disuelto en el agua aumenta el CO_2 de los líquidos corporales del pollo y el equilibrio CO_2–H_2CO_3 se desplaza hacia la derecha.

$Al(OH)_3$ y $Cr(OH)_3$ y no como sulfuros, ya que los hidróxidos son menos solubles. Enseguida se filtra la disolución para separar los sulfuros y los hidróxidos insolubles.

- **Cationes del grupo 4.** Después de que los cationes de los grupos 1, 2 y 3 se hayan eliminado de la disolución, se agrega carbonato de sodio a la disolución alcalina para precipitar los iones Ba^{2+}, Ca^{2+} y Sr^{2+} como $BaCO_3$, $CaCO_3$ y $SrCO_3$. Estos precipitados también se separan de la disolución por filtración.
- **Cationes del grupo 5.** En esta etapa, los únicos cationes que posiblemente queden en la disolución son Na^+, K^+ y NH_4^+. La presencia del NH_4^+ se puede verificar añadiendo hidróxido de sodio:

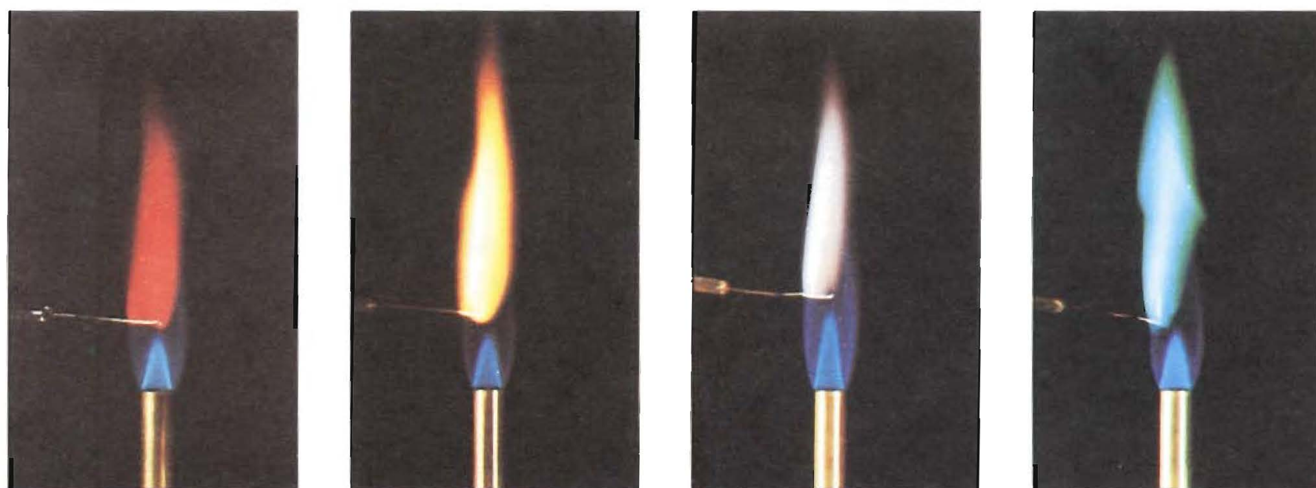
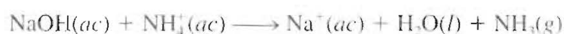


FIGURA 16.12 *De izquierda a derecha: Colores a la flama de los elementos litio, sodio, potasio y cobre.*



$$NaOH(ac) + NH_4^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

Es posible detectar el gas amoniaco por su olor característico o por el cambio de color rojo a azul del papel tornasol húmedo cuando se coloca encima (no en contacto) de la disolución. Para confirmar la presencia de los iones Na^+ y K^+, por lo general se emplea la prueba de la llama. Se humedece un trozo de alambre de platino (elegido éste por ser inerte) con la disolución y se quema a la llama de un mechero de Bunsen. Cada tipo de ion metálico da un color característico cuando se calienta de esta manera. Por ejemplo, los iones Na^+ emiten un color amarillo, el color de los iones K^+ es violeta y el de los iones Cu^{2+} es verde (figura 16.12).

Debido a que se añaden NaOH en el grupo 3 y Na_2CO_3 en el grupo 4, la prueba a la flama para los iones Na^+ se debe hacer en la disolución original.

El diagrama de flujo que muestra la figura 16.13 resume este procedimiento para separar los iones metálicos.

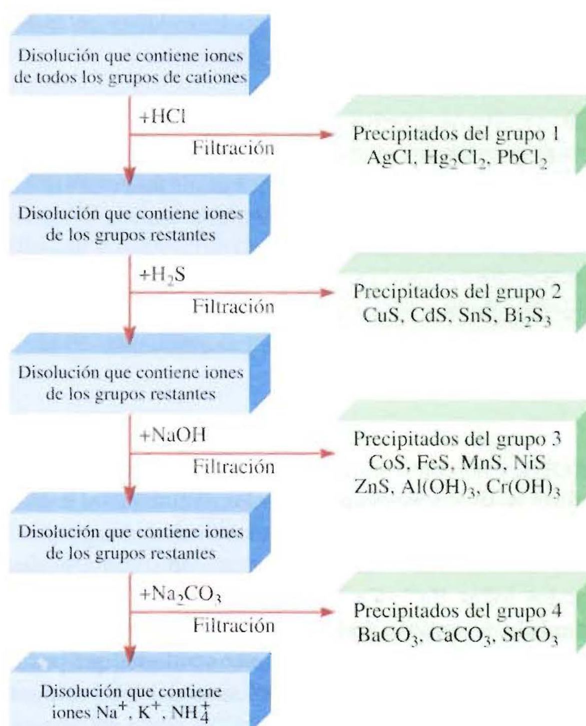


FIGURA 16.13 *Diagrama de flujo para la separación de cationes en el análisis cualitativo.*

Deben mencionarse dos puntos relacionados con el análisis cualitativo. Primero, la separación de los cationes en grupos debe ser lo más selectiva posible. Esto significa que hay que elegir los aniones que se agreguen como reactivos de tal forma que precipiten sólo unos cuantos tipos de cationes. Por ejemplo, todos los cationes del grupo 1 forman sulfuros insolubles. De manera que si el H_2S se hiciera reaccionar desde el principio con la disolución, pudieran precipitar hasta siete sulfuros diferentes (los sulfuros de los grupos 1 y 2), lo cual es indeseable. En segundo lugar, la separación de los cationes en cada etapa debe ser tan completa como sea posible. Por ejemplo, si no se agrega suficiente HCl a la disolución problema para separar todos los cationes del grupo 1, precipitarán con los cationes del grupo 2 como sulfuros insolubles. Esto interfiere con el análisis químico ulterior y lleva a conclusiones erróneas.

Ecuaciones clave

- $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \dfrac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$ (16.4) Ecuación de Henderson-Hasselbalch.

Resumen de hechos y conceptos

1. El efecto del ion común tiende a suprimir la ionización de un ácido débil o de una base débil. Este efecto se explica por medio del principio de Le Châtelier.
2. Una disolución amortiguadora es una combinación de un ácido débil y su base conjugada débil (añadida en forma de sal) o una base débil y su ácido conjugado débil (añadido en forma de sal). La disolución reacciona con pequeñas cantidades de ácido o de base añadidos, de tal forma que el pH de la disolución permanece casi constante. Los sistemas amortiguadores tienen una función importante en el mantenimiento del pH de los fluidos corporales.
3. El pH en el punto de equivalencia de una valoración ácido-base depende de la hidrólisis de la sal formada en la reacción de neutralización. En las valoraciones ácido fuerte-base fuerte, el pH del punto de equivalencia es 7; en las valoraciones ácido débil-base fuerte, el pH del punto de equivalencia es mayor que 7; en las valoraciones ácido fuerte-base débil, el pH del punto de equivalencia es menor que 7.
4. Los indicadores ácido-base son ácidos o bases orgánicas débiles que cambian de color cerca del punto de equivalencia de una reacción de neutralización entre un ácido y una base.
5. El producto de solubilidad K_{ps} expresa el equilibrio entre un sólido y sus iones en disolución. La solubilidad se puede calcular a partir de K_{ps}, y viceversa.
6. La presencia de un ion común disminuye la solubilidad de una sal ligeramente soluble.
7. La solubilidad de las sales ligeramente solubles que contienen aniones básicos aumenta con el incremento de la concentración de iones hidrógeno. La solubilidad de sales que tienen aniones derivados de ácidos fuertes no se modifica con el pH.
8. Los iones complejos se forman en disolución por la combinación de un catión metálico con una base de Lewis. La constante de formación K_f mide la tendencia de la formación de un ion complejo específico. La formación de un ion complejo puede aumentar la solubilidad de una sustancia insoluble.
9. El análisis cualitativo es la separación e identificación de cationes y aniones en disolución.

Palabras clave

Preguntas y problemas†

El efecto del ion común

Preguntas de repaso

16.1 Utilice el principio de Le Châtelier para explicar cómo se modifica el pH de una disolución por efecto del ion común.

16.2 Describa el efecto que se tiene en el pH (aumento, disminución o sin cambio) al agregar: *a*) acetato de potasio a una disolución de ácido acético, *b*) nitrato de amonio a una disolución de amoniaco; *c*) formiato de sodio (HCOONa) a una disolución de ácido fórmico (HCOOH); *d*) cloruro de potasio a una disolución de ácido clorhídrico; *e*) yoduro de bario a una disolución de ácido yodhídrico.

Problemas

16.3 Determine el pH de *a*) una disolución de CH_3COOH 0.40 *M*, *b*) una disolución que es 0.40 *M* en CH_3COOH y 0.20 *M* en CH_3COONa.

16.4 Determine el pH de *a*) una disolución de NH_3 0.20 *M*, *b*) una disolución que es 0.20 *M* en NH_3 y 0.30 *M* en NH_4Cl.

Disoluciones amortiguadoras

Preguntas de repaso

16.5 ¿Qué es una disolución amortiguadora? ¿Cuál es su composición?

16.6 Defina el pK_a de un ácido débil. ¿Qué relación existe entre el valor de pK_a y la fuerza del ácido? Describa lo mismo para una base débil.

16.7 Los valores de pK_a de dos ácidos monopróticos HA y HB son 5.9 y 8.1, respectivamente. ¿Cuál de los dos ácidos es el más fuerte?

16.8 Identifique cuáles de los siguientes pares son sistemas amortiguadores:
a) KCl/HCl
b) HN_3/NH_4NO_3
c) Na_2HPO_4/NaH_2PO_4
d) KNO_2/HNO_2
e) $KHSO_4/H_2SO_4$
f) HCOOK/HCOOH

Problemas

16.9 Calcule el pH de un sistema amortiguador formado por NH_3 0.15 *M*/NH_4Cl 0.35 *M*.

16.10 Calcule el pH de las dos disoluciones amortiguadoras siguientes: *a*) CH_3COONa 2.0 *M*/CH_3COOH 2.0 *M*. *b*) CH_3COONa 0.20 *M*/CH_3COOH 0.20 *M*. ¿Cuál amortiguador es más eficaz? ¿Por qué?

16.11 Un amortiguador de bicarbonato-ácido carbónico tiene un pH de 8.00. Calcule la relación de concentración de ácido carbónico (H_2CO_3) respecto de la del ion bicarbonato (HCO_3^-).

16.12 ¿Cuál es el pH de un amortiguador de Na_2HPO_4 0.10 *M*/KH_2PO_4 0.15 *M*?

† En todos los problemas, se supone que la temperatura es de 25°C.

16.13 El pH de un amortiguador de acetato de sodio-ácido acético es 4.50. Calcule la relación $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$.

16.14 El pH del plasma sanguíneo es 7.40. Suponiendo que el sistema amortiguador principal es el de HCO_3^-/H_2CO_3 calcule la relación $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$. ¿El amortiguador es más eficaz cuando se agrega un ácido o cuando se agrega una base?

16.15 Calcule el pH de un amortiguador de NH_3 0.20 *M*/NH_4Cl 0.20 *M*. ¿Cuál es el pH del amortiguador después de añadir 10.0 mL de HCl 0.10 *M* a 65.0 mL del amortiguador?

16.16 Calcule el pH de 1.00 L de un amortiguador de CH_3COONa 1.00 *M*/CH_3COOH 1.00 *M* antes y después de agregar *a*) 0.080 moles de NaOH, *b*) 0.12 moles de HCl. (Suponga que no hay cambio de volumen.)

16.17 Un ácido diprótico, H_2A, tiene las siguientes constantes de ionización: $K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-3}$ y $K_{a_2} = 2.5 \times 10^{-6}$. Para preparar una disolución amortiguadora de pH = 5.80, ¿cuál de las dos combinaciones escogería: $NaHA/H_2A$ o $Na_2A/NaHA$?

16.18 A una estudiante se le pide que prepare una disolución amortiguadora de pH = 8.60, utilizando uno de los siguientes ácidos débiles: HA ($K_a = 2.7 \times 10^{-3}$), HB ($K_a = 4.4 \times 10^{-6}$), HC ($K_a = 2.6 \times 10^{-9}$). ¿Cuál ácido debería escoger y por qué?

Valoraciones ácido-base

Preguntas de repaso

16.19 Haga una breve descripción de lo que sucede en una valoración ácido-base.

16.20 Trace un bosquejo de las curvas de valoración para las siguientes valoraciones: *a*) HCl frente a NaOH, *b*) HCl frente a CH_3NH_2, *c*) CH_3COOH frente a NaOH. En cada caso, la base se agrega al ácido contenido en un matraz Erlenmeyer. Los gráficos deberán indicar el pH en el eje de las ordenadas (*y*) y el volumen de base añadida en el eje de las abscisas (*x*).

Problemas

16.21 Una muestra de 0.2688 g de un ácido monoprótico neutraliza 16.4 mL de una disolución 0.08133 *M* de KOH. Calcule la masa molar del ácido.

16.22 Una cantidad de 5.00 g de un ácido diprótico se disolvió en agua y se llevó a exactamente 250 mL. Calcule la masa molar del ácido si 25.0 mL de esta disolución consumieron 11.1 mL de KOH 1.00 *M* en la neutralización. Suponga que se neutralizan los dos protones del ácido.

16.23 En un experimento de valoración, 12.5 mL de H_2SO_4 0.500 *M* neutralizan a 50.0 mL de NaOH. ¿Cuál es la concentración de la disolución de NaOH?

16.24 En un experimento de valoración, 20.4 mL de HCOOH 0.883 *M* neutralizan a 19.3 mL de $Ba(OH)_2$. ¿Cuál es la concentración de la disolución de $Ba(OH)_2$?

16.25 Una muestra de 0.1276 g de un ácido monoprótico desconocido se disolvió en 25.0 mL de agua y se valoró con una disolución de NaOH 0.0633 *M*. El volumen de la base ne-

cesario para llegar al punto de equivalencia fue de 18.4 mL. *a*) Calcule la masa molar del ácido. *b*) Después de añadir 10.0 mL de base, el pH medido fue de 5.87. ¿Cuál es la K_a del ácido?

16.26 Se prepara una disolución al mezclar 500 mL de Na OH 0.167 *M* con 500 mL exactos de CH_3COOH 0.100 *M*. Calcule las concentraciones en el equilibrio de H^+, CH_3COOH, CH_3COO^-, OH^- y Na^+.

16.27 Calcule el pH del punto de equivalencia en la valoración de HCl 0.20 *M* con metilamina 0.20 *M*.

16.28 Calcule el pH del punto de equivalencia en la valoración de HCOOH 0.10 *M* con NaOH 0.10 *M*.

Indicadores ácido-base

Preguntas de repaso

16.29 Explique cómo funciona un indicador en una valoración ácido-base ¿Qué criterios se siguen para elegir un indicador en una valoración ácido-base particular?

16.30 La cantidad de indicador utilizado en una valoración ácido-base debe ser pequeña. ¿Por qué?

Problemas

16.31 Consulte la tabla 16.1 y especifique qué indicador o indicadores utilizaría en las siguientes valoraciones *a*) HCOOH frente a NaOH, *b*) HCl frente a KOH, *c*) HNO_3 frente a CH_3NH_2.

16.32 Una estudiante realizó una valoración ácido-base añadiendo una disolución de NaOH desde una bureta a una disolución de HCl contenida en un matraz Erlenmeyer. Utilizó fenolftaleína como indicador. En el punto de equivalencia detectó un color rosa tenue. Sin embargo, después de unos minutos, la disolución gradualmente se hizo incolora. ¿Qué se supone que sucedió?

16.33 La constante de ionización K_a de un indicador HIn es 1.0×10^{-6}. El color de la forma no ionizada es rojo y el de la forma ionizada es amarillo. ¿Qué color tiene este indicador en una disolución de pH 4.00?

16.34 La K_a de cierto indicador es 2.0×10^{-6}. El color de la forma HIn es verde y el de la forma In^- es rojo. Se añaden unas cuantas gotas del indicador a una disolución de HCl, que luego se valora con una disolución de NaOH. ¿A qué pH cambia de color el indicador?

Equilibrios de solubilidad

Preguntas de repaso

16.35 Utilice $BaSO_4$ para describir la diferencia entre solubilidad, solubilidad molar y producto de solubilidad.

16.36 ¿Por qué normalmente no se calculan los valores de K_{ps} para los compuestos iónicos solubles?

16.37 Escriba las ecuaciones balanceadas y las expresiones del producto de solubilidad para los equilibrios de solubilidad de los compuestos siguientes: *a*) CuBr, *b*) ZnC_2O_4, *c*) Ag_2CrO_4, *d*) Hg_2Cl_2, *e*) $AuCl_3$, *f*) $Mn_3(PO_4)_2$.

16.38 Escriba la expresión del producto de solubilidad para el compuesto iónico A_xB_y.

16.39 ¿Cómo se puede predecir si se forma un precipitado cuando se mezclan dos disoluciones?

16.40 El cloruro de plata tiene una K_{ps} mayor que la del carbonato de plata (véase la tabla 16.2). ¿Esto significa que el AgCl también tiene una solubilidad molar mayor que la del Ag_2CO_3?

Problemas

16.41 Calcule la concentración de los iones en las siguientes disoluciones saturadas: *a*) $[I^-]$ en una disolución de AgI con $[Ag^+] = 9.1 \times 10^{-9}$ *M*, *b*) $[Al^{3+}]$ en una disolución de $Al(OH)_3$ con $[OH^-] = 2.9 \times 10^{-9}$ *M*.

16.42 Con los datos de solubilidad que se dan, calcule los productos de solubilidad de los compuestos siguientes: *a*) SrF_2, 7.3×10^{-2} g/L, *b*) Ag_3PO_4, 6.7×10^{-3} g/L.

16.43 La solubilidad molar del $MnCO_3$ es 4.2×10^{-6} *M*. ¿Cuál es la K_{ps} de este compuesto?

16.44 La solubilidad molar de un compuesto iónico MX (masa molar = 346 g) es 4.63×10^{-3} g/L. ¿Cuál es la K_{ps} del compuesto?

16.45 La solubilidad molar de un compuesto iónico M_2X_3 (masa molar = 288 g) es 3.6×10^{-17} g/L. ¿Cuál es la K_{ps} del compuesto?

16.46 Con los datos de la tabla 16.2, calcule la solubilidad molar del CaF_2.

16.47 ¿Cuál es el pH de una disolución saturada de hidróxido de zinc?

16.48 El pH de una disolución saturada de un hidróxido metálico MOH es 9.68. Calcule la K_{ps} del compuesto.

16.49 Si se añaden 20.0 mL de $Ba(NO_3)_2$ 0.10 *M* a 50.0 mL de Na_2CO_3 0.10 *M*, ¿precipitará el $BaCO_3$?

16.50 Se mezcla un volumen de 75 mL de NaF 0.060 *M* con 25 mL de $Sr(NO_3)_2$ 0.15 *M*. Calcule las concentraciones de NO_3^-, Na^+, Sr^{2+} y F^- en la disolución final. (La K_{ps} del $SrF_2 = 2.0 \times 10^{-10}$.)

Precipitación fraccionada

Problemas

16.51 Se añade lentamente NaI sólido a una disolución que es 0.010 *M* en Cu^+ y 0.010 *M* en Ag^+. *a*) ¿Cuál compuesto empezará a precipitar primero? *b*) Calcule la $[Ag^+]$ en el momento justo en el que el CuI comience a precipitar. *c*) ¿Cuál es el porcentaje de Ag^+ remanente en la disolución en este punto?

16.52 Encuentre el intervalo de pH aproximado que sea adecuado para separar Fe^{3+} y Zn^{2+} por precipitación de $Fe(OH)_3$ de una disolución que inicialmente tiene iones Fe^{3+} y Zn^{2+}, cada uno con una concentración de 0.010 *M*.

El efecto del ion común y la solubilidad

Preguntas de repaso

16.53 ¿Cómo influye el efecto del ion común en el equilibrio de solubilidad? Utilice el principio de Le Châtelier para explicar la disminución de la solubilidad de $CaCO_3$ en una disolución de Na_2CO_3.

16.54 La solubilidad molar del AgCl en una disolución de $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M* es 2.5×10^{-8} *M*. ¿Cuáles de las siguientes suposiciones son razonables para estimar la K_{ps} a partir de estos datos?

a) La K_{ps} es lo mismo que la solubilidad.
b) La K_{ps} del AgCl es igual en $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M* que en agua pura.
c) La solubilidad del AgCl es independiente de la concentración de $AgNO_3$.
d) La $[Ag^+]$ en la disolución no cambia de manera significativa al agregar AgCl a una disolución de $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M*.
e) Después de añadir AgCl a $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M*, la $[Ag^+]$ en la disolución es la misma que en el agua pura.

Problemas

16.55 ¿Cuántos gramos de $CaCO_3$ se disolverán en 3.0×10^2 mL de $Ca(NO_3)_2$ 0.050 *M*?

16.56 El producto de solubilidad del $PbBr_2$ es 8.9×10^{-6}. Determine la solubilidad molar *a*) en agua pura, *b*) en una disolución de KBr 0.20 *M*, *c*) en una disolución de $Pb(NO_3)_2$ 0.20 *M*.

16.57 Calcule la solubilidad molar del AgCl en una disolución que se prepara disolviendo 10.0 g de $CaCl_2$ en 1.00 L de disolución.

16.58 Calcule la solubilidad molar del $BaSO_4$: *a*) en agua, *b*) en una disolución que contiene iones SO_4^{2-} 1.0 *M*.

El pH y la solubilidad

Problemas

16.59 ¿Cuáles de los siguientes compuestos iónicos serán más solubles en una disolución ácida que en agua? *a*) $BaSO_4$, *b*) $PbCl_2$, *c*) $Fe(OH)_3$, *d*) $CaCO_3$.

16.60 ¿Cuáles de los siguientes compuestos serán más solubles en una disolución ácida que en agua pura? *a*) CuI, *b*) Ag_2SO_4, *c*) $Zn(OH)_2$, *d*) BaC_2O_4, *e*) $Ca_3(PO_4)_2$.

16.61 Compare la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en agua y en una disolución amortiguada a un pH de 9.0.

16.62 Calcule la solubilidad molar del $Fe(OH)_2$ a: *a*) un pH de 8.00, *b*) un pH de 10.00.

16.63 El producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$ es 1.2×10^{-11}. ¿Cuál es la mínima concentración de OH^- que se debe tener (por ejemplo, añadiendo NaOH) para que la concentración de Mg^{2+} sea inferior a 1.0×10^{-10} *M* en una disolución de $Mg(NO_3)_2$?

16.64 Determine si se formará un precipitado al añadir 2.00 mL de NH_3 0.60 *M* a 1.0 L de $FeSO_4$ 1.0×10^{-3} *M*.

Los equilibrios de iones complejos y la solubilidad

Preguntas de repaso

16.65 Explique cómo se forman los complejos que se muestran en la tabla 16.3 en función de la teoría ácido-base de Lewis.

16.66 Dé un ejemplo para demostrar el efecto general de la formación de un ion complejo en la solubilidad.

Problemas

16.67 Si 2.50 g de $CuSO_4$ se disuelven en 9.0×10^2 mL de NH_3 0.30 *M*, ¿cuáles son las concentraciones de Cu^{2+}, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ y NH_3 en el equilibrio?

16.68 Calcule las concentraciones en el equilibrio de Cd^{2+}, $Cd(CN)_4^{2-}$ y CN^- cuando se disuelven 0.50 g de $Cd(NO_3)_2$ en 5.0×10^2 mL de NaCN 0.50 *M*.

16.69 Si se añade NaOH a una disolución de Al^{3+} 0.010 *M*, ¿cuál será la especie predominante en el equilibrio: $Al(OH)_3$ o $Al(OH)_4^-$? El pH de la disolución es 14.00. [La K_f del $Al(OH)_4^- = 2.0 \times 10^{33}$.]

16.70 Calcule la solubilidad molar del AgI en una disolución de NH_3 1.0 *M*.

16.71 La Ag^+ y el Zn^{2+} forman iones complejos con el NH_3. Escriba las ecuaciones balanceadas para estas reacciones. Sin embargo, el $Zn(OH)_2$ es soluble en NaOH 6 *M*, pero no el AgOH. Explique esto.

16.72 Explique, por medio de ecuaciones iónicas balanceadas, por qué *a*) el CuI_2 se disuelve en una disolución de amoniaco, *b*) el AgBr se disuelve en una disolución de NaCN, *c*) el $HgCl_2$ se disuelve en una disolución de KCl.

Análisis cualitativo

Preguntas de repaso

16.73 Describa el procedimiento general del análisis cualitativo.

16.74 Dé dos ejemplos de iones metálicos de cada uno de los grupos (del 1 al 5) del esquema del análisis cualitativo.

Problemas

16.75 En un análisis del grupo 1, una estudiante obtiene un precipitado que contiene AgCl y $PbCl_2$. Sugiera un reactivo que le permita separar AgCl(*s*) de $PbCl_2$(*s*).

16.76 En un análisis del grupo 1, una estudiante agrega HCl a una disolución problema para hacer que $[Cl^-] = 0.15$ *M* y logra que se precipite una parte del $PbCl_2$. Calcule la concentración del Pb^{2+} remanente en disolución.

16.77 Tanto el KCl como el NH_4Cl son sólidos blancos. Sugiera un reactivo que permita diferenciar estos dos compuestos.

16.78 Describa una prueba simple que permita distinguir entre $AgNO_3(s)$ y $Cu(NO_3)_2(s)$.

Problemas complementarios

16.79 El intervalo de un sistema amortiguador se define por la ecuación $pH = pK_a \pm 1$. Calcule el intervalo de la relación [base conjugada]/[ácido] que corresponde a esta ecuación.

16.80 El pK_a del indicador anaranjado del metilo es 3.46. ¿En qué intervalo de pH se producirá el cambio del indicador de 90% de la forma HIn a 90% de la forma In^-?

16.81 Bosqueje la curva de valoración de un ácido débil contra una base fuerte, como la que se muestra en la figura 16.4. En su gráfica indique el volumen de la base consumida en el punto de equivalencia así como en el punto de semiequivalencia, es decir, el punto en el que se ha neutralizado la mitad del ácido. Muestre cómo se puede medir el pH de la disolución en el punto de semiequivalencia. Utilice la ecuación (16.4) para explicar cómo se puede determinar el pK_a del ácido con este procedimiento.

16.82 Se añadió un volumen de 200 mL de una disolución de NaOH a 400 mL de una disolución de HNO_2 2.00 *M*. El pH de la disolución de la mezcla fue de 1.50 unidades mayor que el de la disolución ácida original. Calcule la molaridad de la disolución de NaOH.

16.83 El pK_a del ácido butírico (HBut) es 4.7. Calcule la K_b del ion butirato (But^-).

16.84 Se prepara una disolución mezclando exactamente 500 mL de NaOH 0.167 *M* con 500 mL exactos de CH_3COOH 0.100 *M*. Calcule las concentraciones en el equilibrio de H^+, CH_3COOH, CH_3COO^-, OH^- y Na^+.

16.85 El $Cd(OH)_2$ es un compuesto insoluble, pero se disuelve en un exceso de disolución de NaOH. Escriba la ecuación iónica balanceada para esta reacción. ¿Qué tipo de reacción es?

16.86 Un estudiante mezcla 50.0 mL de $Ba(OH)_2$ 1.00 *M* con 86.4 mL de H_2SO_4 0.494 *M*. Calcule la masa de $BaSO_4$ formada y el pH de la disolución de la mezcla.

16.87 ¿En cuál de las siguientes reacciones se le llama producto de solubilidad a la constante de equilibrio?

a) $Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(ac)$

b) $3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2(s)$

c) $CaCO_3(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$

d) $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac)$

16.88 Una tetera de 2.0 L contiene 116 g de una costra (residuos de $CaCO_3$) que se ha acumulado por hervir agua. ¿Cuántas veces tendría que llenarse la tetera con agua destilada para eliminar todo el sedimento a la temperatura de 25°C?

16.89 Se mezclan volúmenes iguales de $AgNO_3$ 0.12 *M* y $ZnCl_2$ 0.14 *M*. Calcule las concentraciones en el equilibrio de Ag^+, Cl^-, Zn^{2+} y NO_3^-.

16.90 Calcule la solubilidad (en g/L) del Ag_2CO_3.

16.91 Encuentre el intervalo de pH aproximado que sea apropiado para separar Fe^{3+} y Zn^{2+} por precipitación de $Fe(OH)_3$ de una disolución que inicialmente tiene una concentración de 0.010 *M* de cada uno de estos iones.

16.92 Un volumen de 25.0 mL de HCl 0.100 *M* se valora con una disolución de CH_3NH_2 0.100 *M* que se añade por medio de una bureta. Calcule los valores de pH de la disolución *a*) después de añadir 10.0 ml de disolución de CH_3NH_2, *b*) después de añadir 25.0 mL de esta disolución, *c*) después de añadir 35.0 mL de esta disolución.

16.93 La solubilidad molar del $Pb(IO_3)_2$ en una disolución de $NaIO_3$ 0.10 *M* es 2.4×10^{-11} mol/L. ¿Cuál es la K_{ps} del $Pb(IO_3)_2$?

16.94 Cuando se añadió una disolución de KI a una disolución de cloruro de mercurio(II), se formó un precipitado de yoduro de mercurio(II). Un estudiante realizó un gráfico de la masa del precipitado contra el volumen de la disolución de KI añadida y obtuvo el siguiente resultado. Explique el significado de este gráfico.

Masa de HgI_2 formada

Volumen de KI agregado

16.95 El bario es una sustancia tóxica que produce efectos graves en la función cardiaca. Para una radiografía del tracto gastrointestinal, un paciente ingiere una suspensión acuosa de 20 g de $BaSO_4$. Si la sustancia se lograra equilibrar con los 5.0 L de la sangre del paciente, ¿cuál sería el valor de $[Ba^{2+}]$? Para obtener un resultado adecuado, se puede suponer que la temperatura es de 25°C. ¿Por qué no se utiliza $Ba(NO_3)_2$ para hacer este estudio?

16.96 El pK_a de la fenolftaleína es 9.10. ¿En qué intervalo de pH cambia el indicador de 95% de HIn a 95% de In^-?

16.97 Se añade lentamente NaI sólido a una disolución que tiene Cu^+ 0.010 *M* y Ag^+ 0.010 *M*. *a*) ¿Cuál compuesto precipitará primero? *b*) Calcule el valor de $[Ag^+]$ cuando el CuI comience a precipitar. *c*) ¿Qué porcentaje de Ag^+ queda en la disolución en este punto?

16.98 El ácido cacodílico, $(CH_3)_2AsO_2H$, tiene una constante de ionización de 6.4×10^{-7}. *a*) Calcule el pH de 50.0 mL de una disolución 0.10 *M* del ácido. *b*) Calcule el pH de 25 mL de una disolución de $(CH_3)_2AsO_2Na$ 0.15 *M*. *c*) Calcule el pH de la disolución que se obtiene al mezclar las disoluciones de los incisos *a*) y *b*).

16.99 Las técnicas radioquímicas son muy útiles para determinar el producto de solubilidad de muchos compuestos. En un experimento, se mezclaron 100 mL de una disolución de $NaIO_3$ 0.030 *M* con 50.00 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.010 *M* que contenía un isótopo de plata con una radiactividad de 74 025 cuentas por minuto por mL. La mezcla se diluyó a 500 mL y se filtró para eliminar todo el precipitado de $AgIO_3$. En el filtrado, se midió una radiactividad de 44.4 cuentas por min por mL. ¿Cuál es la K_{ps} del $AgIO_3$?

16.100 La masa molar de un carbonato de cierto metal, MCO_3, se puede determinar al añadir un exceso de ácido clorhídrico HCl para que reaccione con todo el carbonato y después "valorar por retroceso" el ácido remanente con NaOH. *a*) Escriba la ecuación para estas reacciones. *b*) En cierto experimento se añadieron 20.00 mL de HCl 0.0800 *M* a una muestra de 0.1022 g de MCO_3. Se consumieron 5.64 mL de NaOH 0.1000 *M* para neutralizar el exceso de HCl. Calcule la masa molar del carbonato e identifique el metal M.

16.101 Las reacciones ácido-base casi siempre llegan a completarse. Confirme este enunciado mediante el cálculo de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones: *a*) Un ácido fuerte con una base fuerte. *b*) Un ácido fuerte con una base débil (NH_3). *c*) Un ácido débil (CH_3COOH) con una base fuerte. *d*) Un ácido débil (CH_3COOH) con una base débil (NH_3). (*Sugerencia*: los ácidos fuertes pueden existir como iones H^+ y las bases fuertes como iones OH^-. Lo que se debe buscar es K_a, K_b y K_w.)

16.102 Calcule el número *x* de moléculas de agua del hidrato de ácido oxálico, $H_2C_2O_4 \cdot xH_2O$, a partir de los siguientes datos: 5.00 g del compuesto se llevan a exactamente 250 mL de disolución; para neutralizar 25.0 mL de esta disolución se gastan 15.9 mL de una disolución de NaOH 0.500 *M*.

16.103 Describa cómo prepararía 1 L del sistema amortiguador CH_3COONa 0.20 *M*/CH_3COOH 0.20 *M*: *a*) al mezclar una disolución de CH_3COOH con otra de CH_3COONa, *b*) al hacer reaccionar una disolución de CH_3COOH con otra de NaOH y *c*) al hacer reaccionar una disolución de CH_3COONa con una de HCl.

16.104 La fenolftaleína es el indicador más empleado para valorar un ácido fuerte con una base fuerte. *a*) Si el pK_a de la fenolftaleína es 9.10, ¿cuál es la relación entre la forma no ionizada del indicador (incolora) y la forma ionizada (rosa

intenso) a pH 8.00? *b)* Si en la valoración de un volumen de 50.0 mL se utilizan dos gotas de fenolftaleína 0.060 *M*, ¿cuál es la concentración de la forma ionizada a un pH de 8.00? (Suponga que 1 gota = 0.050 mL.)

16.105 Las pinturas de aceite que contienen compuestos de plomo(II) como componentes de sus pigmentos se oscurecen con los años. Sugiera una razón química que explique este cambio de color.

16.106 ¿Qué reactivos emplearía para separar los siguientes pares de iones en disolución? *a)* Na^+ y Ba^{2+}, *b)* K^+ y Pb^{2+}, *c)* Zn^{2+} y Hg^{2+}.

16.107 Busque los valores de las K_{ps} del $BaSO_4$ y $SrSO_4$ en la tabla 16.2. Calcule las concentraciones de Ba^{2+}, Sr^{2+} y SO_4^{2-} de una disolución que está saturada con ambos compuestos.

16.108 En principio, los óxidos anfotéricos como el Al_2O_3 y el BeO se pueden utilizar para preparar disoluciones amortiguadoras porque tienen propiedades ácidas y básicas (véase la sección 15.11). Explique por qué estos compuestos son de poco valor práctico como componentes de los sistemas amortiguadores.

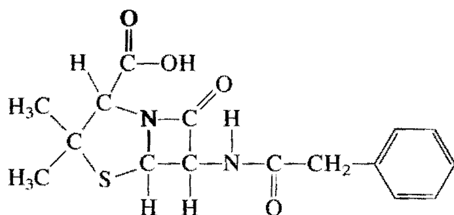
16.109 La K_{ps} del $CaSO_4$ ($K_{ps} = 2.4 \times 10^{-5}$) es mayor que la del Ag_2SO_4 ($K_{ps} = 1.4 \times 10^{-5}$). ¿Esto significa que el $CaSO_4$ también tiene una solubilidad mayor (g/L)?

16.110 Cuando se exprime jugo de limón en el té, éste adquiere un color más tenue. El cambio de color se debe, en parte, a la dilución, pero la razón principal es que se forma una reacción ácido-base. ¿Cuál es esta reacción? (*Sugerencia*: el té contiene "polifenoles" que son ácidos débiles y el jugo de limón contiene ácido cítrico.)

16.111 ¿Cuántos mililitros de NaOH 1.0 *M* se deben añadir a 200 mL de NaH_2PO_4 0.10 *M* para preparar una disolución amortiguadora que tenga un pH de 7.50?

16.112 La máxima concentración permitida de iones Pb^{2+} en el agua potable es de 0.05 ppm (es decir, 0.05 g de Pb^{2+} en un millón de gramos de agua). Si el agua de un pozo subterráneo estuviera en equilibrio con el mineral anglesita, $PbSO_4$ ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-8}$), ¿se rebasaría esta norma?

16.113 La penicilina G (ácido benzilpenicilínico), es uno de los antibióticos más comunes y posee la siguiente estructura:



Es un ácido monoprótico débil:



donde HP expresa el ácido original y P^- es la base conjugada. La producción de penicilina G se realiza mediante el crecimiento de hongos en tanques de fermentación a 25°C y a un intervalo de pH de 4.5 a 5.0. La forma cruda de este antibiótico se obtiene al extraer el caldo de fermentación con un disolvente orgánico en el que el ácido es soluble. *a)* Identifique el átomo de hidrógeno ácido. *b)* En una etapa de purificación, el extracto orgánico de penicilina G cruda se trata con una disolución amortiguadora de pH = 6.50. ¿Cuál es la relación entre la base conjugada de la penicilina G y su ácido a este pH? ¿Se esperaría que la base conjugada fuera más soluble en agua que el ácido? *c)* La penicilina G no es apropiada para la administración oral, pero sí la sal sódica (NaP) porque es soluble. Calcule el pH de una disolución de NaP 0.12 *M* que se forma al disolver una tableta de esta sal en un vaso de agua.

16.114 ¿Cuál de las disoluciones siguientes tiene el mayor valor de $[H^+]$? *a)* HF 0.10 *M*, *b)* HF 0.10 *M* en NaF 0.10 *M*, *c)* HF 0.10 *M* en SbF_5 0.10 *M*. (*Sugerencia*: el SbF_5 reacciona con el F^- y forma el ion complejo SbF_6^-.)

16.115 Las curvas de distribución muestran cómo varían las fracciones de un ácido no ionizado y de su base conjugada en función del pH del medio. Trace un gráfico de las curvas de distribución del CH_3COOH y de su base conjugada CH_3COO^- en disolución. El gráfico deberá mostrar la fracción en el eje de las ordenadas (*y*) y el pH en el de las abscisas (*x*). ¿Cuáles son las fracciones y el pH en el punto en el que las dos curvas se intersectan?

16.116 El agua que contiene iones Ca^{2+} y Mg^{2+} se conoce como *agua dura* y no es adecuada para el consumo doméstico ni para ciertos procesos industriales porque estos iones reaccionan con el jabón y forman sales insolubles que se apelmazan. Una manera de eliminar los iones Ca^{2+} del agua dura es añadir soda de lavado ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$). *a)* La solubilidad molar del $CaCO_3$ es 9.3×10^{-5} *M*. ¿Cuál es su solubilidad molar en una disolución de Na_2CO_3 0.050 *M*? *b)* ¿Por qué no se pueden eliminar los iones Mg^{2+} con este método? *c)* Los iones Mg^{2+} se eliminan como $Mg(OH)_2$ añadiendo cal apagada [$Ca(OH)_2$] al agua hasta formar una disolución saturada. Calcule el pH de una disolución saturada de $Ca(OH)_2$. *d)* ¿Cuál es la concentración de iones Mg^{2+} a este pH? *e)* ¿Cuál ion (Ca^{2+} o Mg^{2+}) es el que suele eliminarse primero? ¿Por qué?

16.117 Considere la ionización del siguiente indicador ácido-base



El indicador cambia de color de acuerdo con las relaciones de las concentraciones de la forma ácida y de su base conjugada descritas en la página 669. Demuestre que el intervalo de pH donde el indicador cambia del color ácido al básico es $pH = pK_a \pm 1$, donde K_a es la constante de ionización del ácido.

Respuestas a los ejercicios

16.1 4.01. **16.2** *a)* y *c)*. **16.3** 9.17; 9.20. **16.4** Pese Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ en proporción molar de 0.60 a 1.0. Disuelva en suficiente agua y lleve la disolución a 1 L. **16.5** *a)* 2.19, *b)* 3.95, *c)* 8.02, *d)* 11.39. **16.6** 5.92, **16.7** *a)* Azul de bromofenol, anaranjado de metilo, rojo de metilo y azul de clorofenol; *b)* todos, excepto el azul de timol, azul de bromofenol y anaranjado de metilo; *c)* rojo de cresol y fenolftaleína. **16.8** 2.0×10^{-14}. **16.9** 1.9×10^{-3} g/L **16.10** No. **16.11** *a)* > 1.6×10^{-9} M, *b)* >2.6×10^{-6} *M*. **16.12** *a)* 1.7×10^{-4} g/L, *b)* 1.4×10^{-7} g/L. **16.13** *a)* Es más soluble en disolución ácida, *b)* es más soluble en disolución ácida. *c)* aproximadamente la misma. **16.14** Se formará un precipitado de $Fe(OH)_2$. **16.15** $[Cu^{2+}] = 1.2 \times 10^{-13}$ *M*, $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0.017$ *M*, $[NH_3] = 0.23$ *M*. **16.16** 3.5×10^{-3} mol/L.



Misterio químico

Un bocadillo cocido

Casi todos hemos comido huevos duros. Son nutritivos y se cocinan fácilmente. Pero, ¿cuándo fue la última vez que reflexionó sobre el proceso de cocción de un huevo o lo examinó con cuidado? Mientras se cuece un huevo suceden numerosos cambios físicos y químicos muy interesantes.

Un huevo de gallina es un sistema bioquímico complicado, pero aquí sólo estudiaremos las tres partes principales que observamos al romper un huevo: el cascarón, la clara o *albúmina* y la yema. El cascarón protege los componentes internos del medio ambiente, pero tiene muchos poros microscópicos por donde puede pasar el aire. La clara contiene 88% de agua y 12% de proteína. La yema contiene 50% de agua, 34% de grasa, 16% de proteína y una pequeña cantidad de hierro en forma de iones Fe^{2+}.

Las proteínas son polímeros de aminoácidos. En disolución, cada cadena larga de una molécula de proteína se pliega en tal forma que las partes hidrofóbicas de la molécula quedan ocultas y las partes hidrofílicas quedan expuestas a la disolución. Éste es el estado *nativo* o estable de una proteína que le permite llevar a cabo sus funciones fisiológicas normales. El calor hace que las moléculas de proteína se desdoblen o desnaturalicen. Los compuestos químicos como ácidos y sales (NaCl) también pueden desnaturalizar a las proteínas. Para evitar el contacto con el agua, las partes hidrofóbicas de las proteínas desnaturalizadas se agregan o coagulan formando un sólido blanco opaco semirrígido. El calentamiento también descompone algunas proteínas de tal manera que el azufre que contienen se combina con el hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), un gas de olor desagradable que a veces se percibe cuando se rompe el cascarón de un huevo duro.

La fotografía que se anexa muestra un huevo duro que se ha cocido durante unos 12 minutos, y otro que se ha pasado de cocción. Advierta que en este último la parte exterior de la yema es de color verde.

¿Cuál es la base química de los cambios que suceden al cocer el huevo?

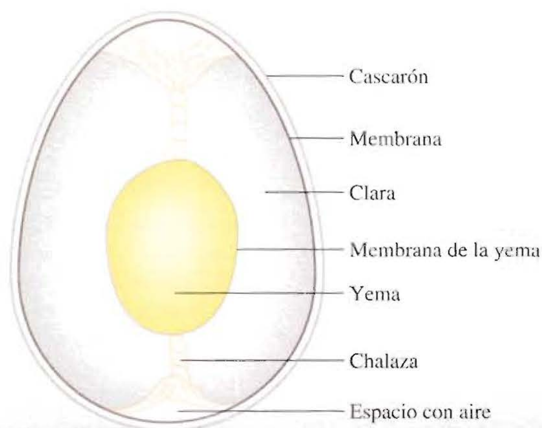


Diagrama esquemático de un huevo. Las chalazas son las fibras que fijan la yema al cascarón y la mantienen centrada.

Pistas químicas

1. El problema más frecuente al cocer los huevos duros es que su cascarón se rompe en el agua. El procedimiento que se recomienda es colocarlos en agua fría y luego dejar que el agua hierva. En este caso, ¿cuál es la causa de que se rompan los cascarones? ¿A qué se debe que el cascarón ya no se rompa si se perfora con una aguja para hacerle un pequeño orificio? Lo menos recomendable para cocer los huevos es ponerlos en agua hirviente recién sacados del refrigerador o a temperatura ambiente. ¿Qué otro mecanismo haría que se rompan los cascarones?
2. Cuando el cascarón se rompe mientras el huevo se cuece, parte del huevo se sale y forma una especie de "serpentina" desagradable. Un cocinero experto agrega sal o vinagre al agua antes de hervir los huevos para evitar que se formen estas serpentinas. Explique el fundamento químico de esta maniobra.
3. Identifique la sustancia verde que se forma en la capa externa de la yema de un huevo pasado de cocción y escriba la ecuación que represente la formación de este compuesto. La desagradable "yema verde" se puede eliminar o reducir al mínimo si el huevo muy cocido se enjuaga con agua fría inmediatamente después de sacarlo del agua hirviente. ¿Cómo es que esto elimina la sustancia verde?
4. La manera de distinguir un huevo crudo de uno duro, sin necesidad de romper el cascarón, es girar los huevos. ¿Cómo funciona este método?



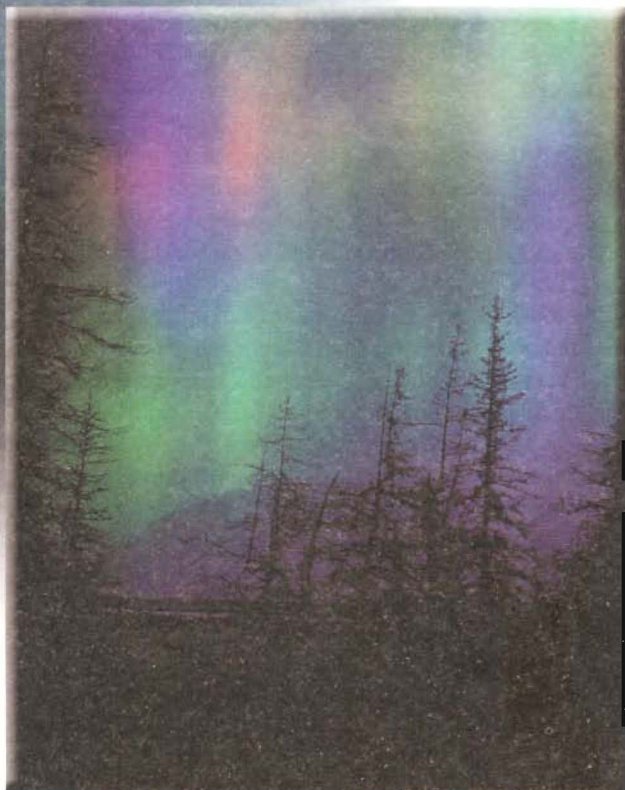
Un huevo cocido por doce minutos (izquierda) y un huevo que se ha pasado de cocción (derecha).



Sulfuro de hierro(II).

CAPÍTULO 17

La química de la atmósfera



La aurora boreal se conoce más comúnmente como luces del norte.

Introducción

Hasta aquí se han estudiado las definiciones básicas de la química y se han examinado las propiedades de los gases, los líquidos, los sólidos y las disoluciones. También se han estudiado los enlaces químicos y las fuerzas intermoleculares, y se ha visto cómo la cinética química y los conceptos de equilibrio químico ayudan a entender la naturaleza de las reacciones químicas. En esta etapa es conveniente aplicar estos conocimientos al estudio de un sistema muy importante: la atmósfera. Aunque la composición de la atmósfera de la Tierra es bastante simple, su química es muy compleja y no se ha entendido por completo. Los procesos químicos que se llevan a cabo en nuestra atmósfera son inducidos por la radiación solar, pero están ligados de muchas maneras a los fenómenos naturales y a las actividades humanas en la superficie del planeta. En este capítulo se analizará la estructura y composición de la atmósfera y algunos de los procesos químicos que ahí tienen lugar. También, se hará un repaso de las principales fuentes de contaminación del aire y de los programas que se han desarrollado para controlarla.

17.1 La atmósfera terrestre

La Tierra es única entre los planetas de nuestro Sistema Solar porque tiene una atmósfera químicamente activa y rica en oxígeno. La atmósfera de Marte, por ejemplo, es mucho más delgada y está constituida por alrededor de 90% de dióxido de carbono. Por otro lado, Júpiter no tiene una superficie sólida: está formada por 90% de hidrógeno, 9% de helio y 1% de otras sustancias.

Tabla 17.1 Composición del aire seco a nivel del mar

Gas	Composición (% en volumen)
N_2	78.03
O_2	20.99
Ar	0.94
CO_2	0.033
Ne	0.0015
He	0.000524
Kr	0.00014
Xe	0.000006

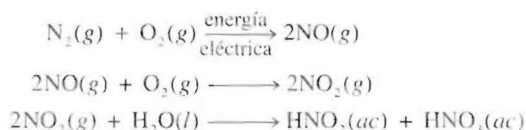
Se cree que hace tres o cuatro mil millones de años, la atmósfera terrestre estaba formada sobre todo de amoniaco, metano y agua, con poco o nada de oxígeno libre. Es probable que la radiación ultravioleta (UV) del Sol haya penetrado la atmósfera, con lo cual se volvió estéril la superficie de la Tierra. Sin embargo, es probable que la misma radiación UV haya desencadenado las reacciones químicas (quizá debajo de la superficie) que con el tiempo permitieron la vida en la Tierra. Los organismos primitivos utilizaron energía solar para degradar el dióxido de carbono (generado por la actividad volcánica) y obtener el carbono que incorporaron a sus células. El oxígeno es el principal producto secundario de este proceso que se conoce como *fotosíntesis*. La *fotodescomposición* del vapor de agua por la luz UV es otra fuente importante de oxígeno. Con el tiempo, desapareció gran parte de los gases más reactivos como amoniaco y metano, y ahora nuestra atmósfera está formada principalmente de oxígeno y nitrógeno gaseosos. Las concentraciones atmosféricas de estos gases, uno de los cuales es reactivo (el oxígeno) y el otro (nitrógeno) es inerte, están determinadas en gran medida por los procesos biológicos.

La tabla 17.1 muestra la descomposición del aire seco al nivel del mar. La masa total de la atmósfera es de alrededor de 5.3×10^{18} kg. En esta tabla no se incluye el agua porque su concentración en el aire varía de manera drástica de un lugar a otro.

En la figura 17.1 se representan los principales procesos que conforman el ciclo natural del nitrógeno. El nitrógeno molecular, con su triple enlace, es muy estable. Sin embargo, durante la ***fijación de nitrógeno*** biológica e industrial, esto es, *la transformación del nitrógeno molecular en compuestos nitrogenados*, el nitrógeno atmosférico se convierte en nitratos y otros compuestos que las algas y las plantas son capaces de asimilar. Otro mecanismo importante para la producción de nitratos a partir del gas nitrógeno es el que se produce por las tormentas de rayos. Las etapas son:



El alumbrado es el factor principal que contribuye a la fijación de nitrógeno.



$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{eléctrica}]{\text{energía}} 2NO(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$$

Por esta vía se producen alrededor de 30 millones de toneladas de HNO_3 al año. El ácido nítrico se convierte en sales de nitrato en el suelo, nutrientes que son tomados por las plantas, con las que se alimentan los animales para sintetizar proteínas y otras biomoléculas esenciales. La desnitrificación es un proceso que revierte la fijación de nitrógeno, con lo que se completa el ciclo. Por ejemplo, ciertos organismos anaerobios descomponen los desechos animales, así como plantas y animales muertos, para producir nitrógeno molecular libre a partir de nitratos.

El ciclo del oxígeno es más complicado por el hecho de que adopta muchas formas químicas distintas. Los principales procesos del ciclo global del oxígeno se presentan en la figura 17.2. El oxígeno atmosférico se elimina a través de la respiración y durante varios procesos industriales (en especial durante la combustión), en los que se produce dióxido de carbono. La fotosíntesis es el mecanismo fundamental de regeneración de oxígeno molecular a partir de dióxido de carbono y agua.

Los científicos dividen a la atmósfera en varias capas de acuerdo con su composición y variación de temperatura (figura 17.3). Hasta donde se manifiestan los fenómenos

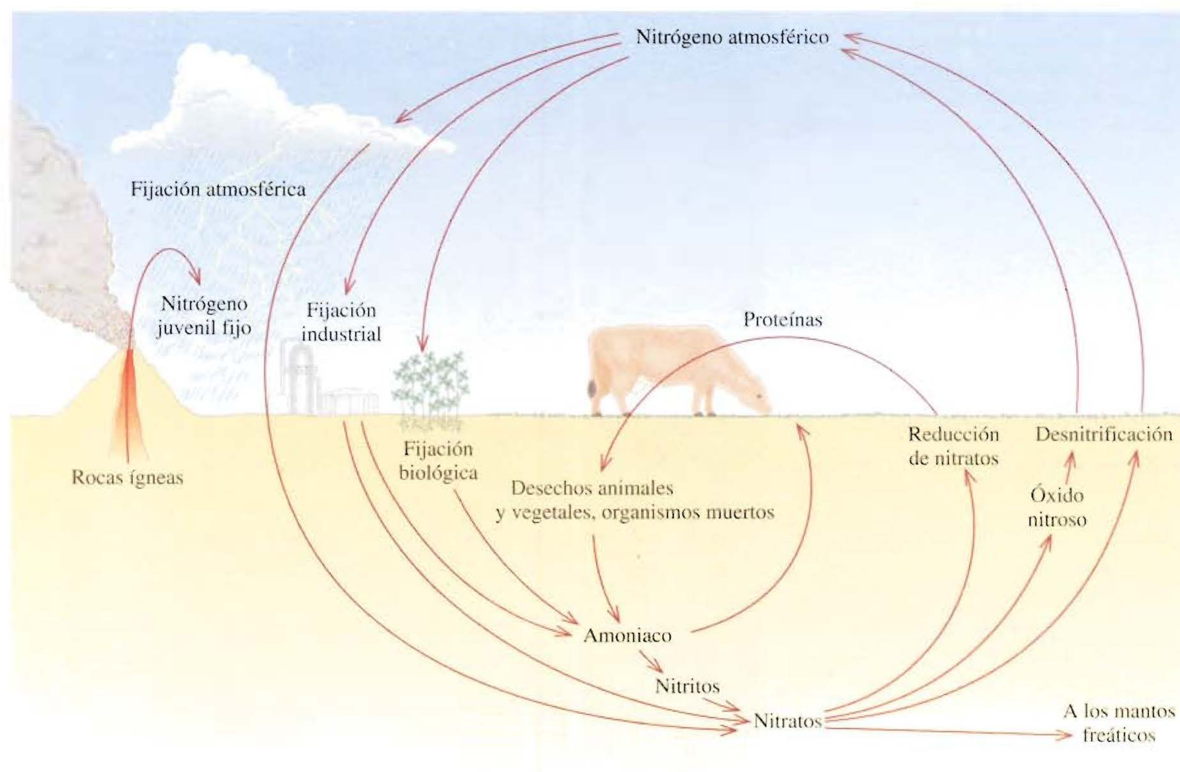


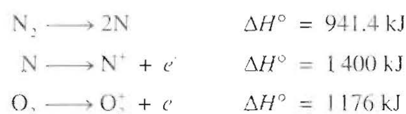
FIGURA 17.1 *El ciclo del nitrógeno. Aunque el suministro de nitrógeno en la atmósfera es hasta cierto punto inagotable, tiene que combinarse con hidrógeno u oxígeno para que lo asimilen las plantas, las cuales a su vez son consumidas por los animales. El nitrógeno juvenil es nitrógeno que no ha participado previamente en el ciclo del nitrógeno.*

visibles, la región más activa es la ***troposfera***, *la capa de la atmósfera que contiene alrededor del 80% de la masa total del aire y casi todo el vapor de agua de la atmósfera.*

La troposfera es la capa más delgada de la atmósfera (10 km), pero ahí se llevan a cabo todos los fenómenos que influyen en el clima, como la lluvia, las tormentas de rayos o los huracanes. En esta región, la temperatura disminuye casi linealmente con el incremento en la altitud.

Sobre la troposfera se encuentra la ***estratosfera****, compuesta de nitrógeno, oxígeno y ozono.* En esta región, la temperatura del aire *aumenta* con la altitud. Este efecto de calentamiento se debe a las reacciones exotérmicas provocadas por la radiación UV del Sol (que se estudiarán en la sección 17.3). El ozono (O_3) es uno de los productos de esta secuencia de reacciones, que, como se verá más adelante, sirve para prevenir que los nocivos rayos UV lleguen a la superficie de la Tierra.

En la ***mesosfera***, que está *encima de la estratosfera*, la concentración de ozono y otros gases es baja y la temperatura disminuye a medida que aumenta la altitud. La ***termosfera*** o ***ionosfera*** *es la capa más externa de la atmósfera.* El aumento de temperatura en esta región se debe al bombardeo de nitrógeno y oxígeno moleculares y de especies atómicas por partículas energéticas, como los electrones y protones, provenientes del Sol. Las reacciones características son



$$N_2 \longrightarrow 2N \qquad \Delta H^\circ = 941.4 \text{ kJ}$$
$$N \longrightarrow N^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1\,400 \text{ kJ}$$
$$O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1\,176 \text{ kJ}$$

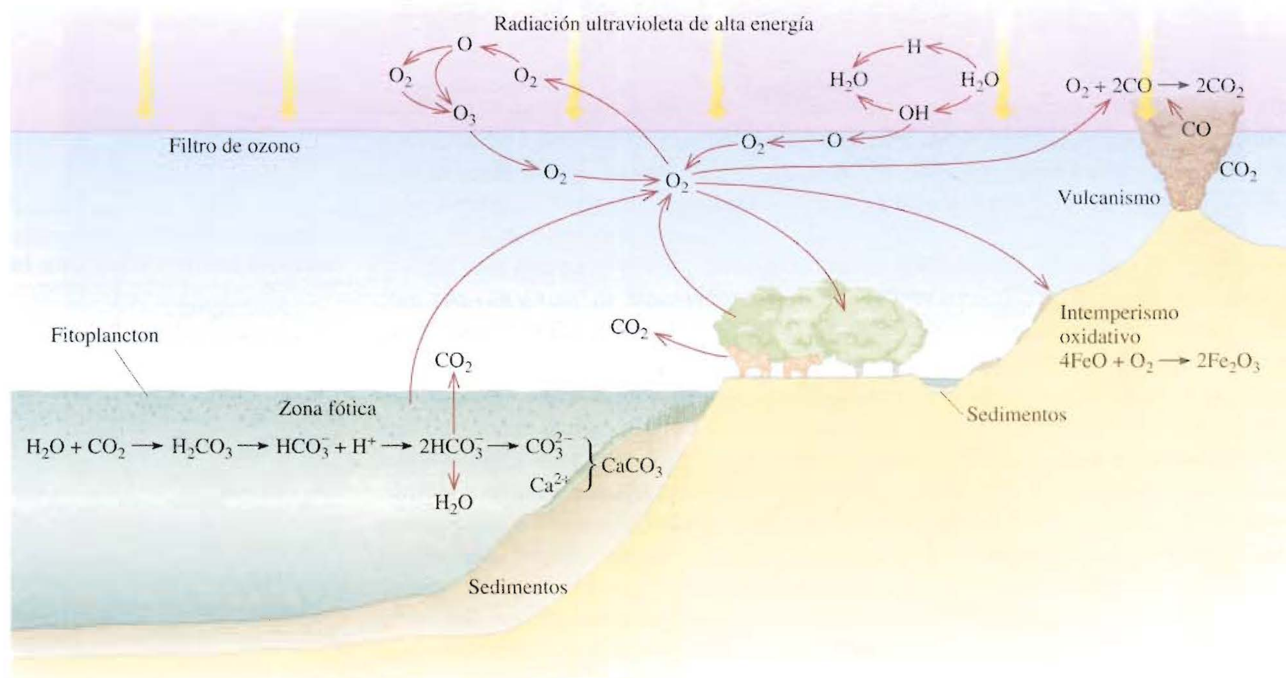


FIGURA 17.2 *El ciclo del oxígeno. Este ciclo es complicado porque este elemento existe en muchas formas y combinaciones químicas, en especial como oxígeno molecular, en el agua y en los compuestos orgánicos e inorgánicos.*

Estos procesos liberan a su vez una cantidad equivalente de energía en forma de calor. Las partículas ionizadas son las responsables de que las ondas de radio se reflejen y regresen a la Tierra.

17.2 Los fenómenos en las capas externas de la atmósfera

En esta sección se estudiarán dos fenómenos deslumbrantes que suceden en las regiones externas de la atmósfera. Uno de ellos es natural y el otro es un raro fenómeno provocado por los viajes espaciales.

Aurora boreal y aurora austral

En la superficie del Sol se producen violentas erupciones, conocidas como *estallidos solares*, que expulsan infinidad de electrones y protones al espacio, donde interrumpen la transmisión de la radio y nos regalan una espectacular luz celestial conocida como *aurora* (figura 17.4). Cuando estos electrones y protones chocan con las moléculas y los átomos de la atmósfera externa de la Tierra, excitan sus electrones y los ionizan. Los iones y las moléculas excitados regresan al estado basal emitiendo luz. Por ejemplo, un átomo de oxígeno excitado emite fotones de longitudes de onda de 558 nm (verde) y de 630 a 636 nm (roja):



$$O^* \longrightarrow O + h\nu$$

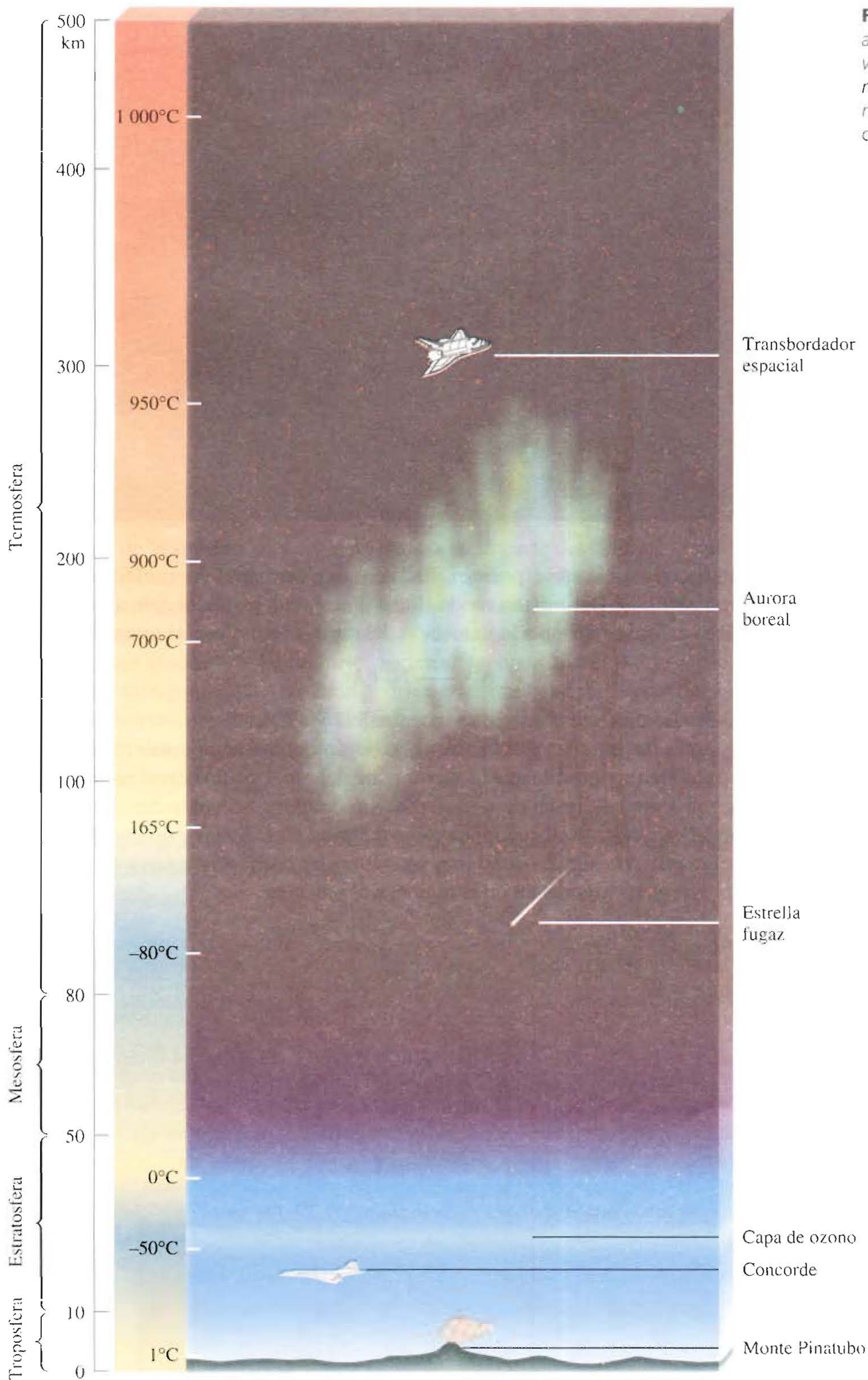


FIGURA 17.3 *Regiones de la atmósfera de la Tierra. Observe cómo varía la temperatura con la altitud. La mayoría de los fenómenos que se muestran aquí se estudian en el capítulo.*



FIGURA 17.4 *Aurora boreal, comúnmente conocida como luces del norte.*

donde el asterisco expresa una especie excitada en sus electrones y $h\nu$ es el fotón emitido (véase la sección 7.2). Del mismo modo, los colores azul y violeta que a menudo se observan en la aurora se deben a la transición del nitrógeno molecular ionizado:



$$N_2^{+*} \longrightarrow N_2^{+} + h\nu$$

La longitud de onda de esta transición está entre 391 y 470 nm.

Los torrentes de protones y electrones que llegan del Sol se orientan con el campo magnético de la Tierra, de modo que la mayor parte del espectáculo boreal se presenta en unas zonas con forma de rosca de unos 2 000 km de diámetro centradas en los Polos Norte y Sur. El espectáculo se denomina *aurora boreal* en el hemisferio norte y *aurora austral* en el hemisferio sur. En ocasiones son tantas las partículas solares que también es posible observar las auroras en otras regiones del planeta.

Ejemplo 17.1 La energía de disociación de enlace del O_2 es de 498.7 kJ/mol. Calcule la longitud de onda máxima (nm) de un fotón que puede disociar una molécula de O_2.

Razonamiento y solución Para determinar la longitud de onda del fotón, primero hay que calcular la energía necesaria para romper una molécula de O_2:

$$498.7 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} = 8.281 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

La energía del fotón está dada por $E = h\nu$ [ecuación (7.2)]. Por tanto,

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.281 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}}$$
$$= 1.25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

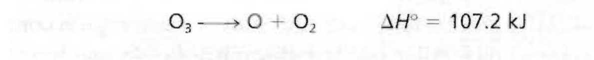
Por último, se calcula la longitud de onda del fotón, que está dada por $\lambda = c/\nu$ [véase la ecuación (7.1)]:

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$
$$= 2.40 \times 10^{-7} \text{ m} = 240 \text{ nm}$$

Comentario En principio, cualquier fotón con una longitud de onda de 240 nm o *menos* es capaz de disociar una molécula de O_2.

Problema similar: 17.11.

Ejercicio Calcule la longitud de onda de un fotón (en nm), necesaria para disociar una molécula de O_3:



$$O_3 \longrightarrow O + O_2 \qquad \Delta H^\circ = 107.2 \text{ kJ}$$

El misterio del resplandor de los transbordadores espaciales

Los transbordadores espaciales que giran alrededor de la Tierra emiten una luz que durante varios años fue un enigma para los científicos. En 1983, los astronautas observaron por primera vez un tremendo resplandor anaranjado en la superficie exterior de su nave a una altitud de la Tierra de unos 300 km (figura 17.5). La luz se extendía unos 10 cm más allá de la cubierta de sílice que sirve para proteger a estas naves del calor y de otros materiales de la superficie, y era más intensa en la parte delantera del transbordador en dirección del vuelo. Este hallazgo llevó a los científicos a postular que el resplandor anaranjado se debía a las colisiones entre los átomos de oxígeno de la atmósfera y la nave que viaja a grandes velocidades. Las mediciones espectroscópicas del resplandor, así como las pruebas de laboratorio, hicieron suponer que el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) también podrían estar implicados. Se cree que la interacción de los átomos de oxígeno con el óxido nítrico adsorbido (unido) a la superficie del transbordador produce dióxido de nitrógeno excitado electrónicamente:



$$O + NO \longrightarrow NO_2^*$$

A medida que el NO_2^* se desprende de la cubierta de la nave emite fotones de longitud de onda de 680 nm (luz anaranjada).



$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

La prueba que respaldó esta explicación llegó de manera inesperada. En 1991, los astronautas que iban en el *Discovery* descargaron varios gases, entre ellos dióxido de carbono, neón, xenón y óxido nítrico en el transcurso de un experimento no relacionado con el resplandor. Cada uno de los gases descargados por separado se dispersaba en la superficie de la cola del transbordador. El óxido nítrico hizo más intenso el resplandor normal del transbordador, pero los otros gases no lo modificaron.

¿De dónde viene el óxido nítrico que está afuera de la nave espacial? Los científicos creen que una parte proviene de los gases del sistema de escape del cohete espacial, y

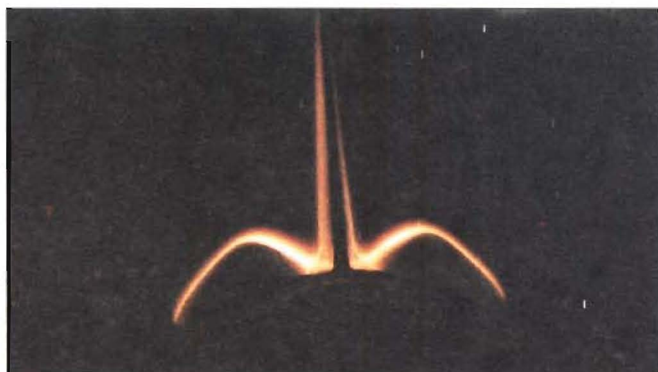


FIGURA 17.5 *Parte de la cola resplandeciente del transbordador espacial vista desde el interior de la nave.*

otra parte está presente en la atmósfera que rodea la nave. El resplandor no daña al transbordador, pero interfiere con las mediciones espectroscópicas de los objetos más alejados hechas desde la nave.

17.3 Disminución del ozono en la estratosfera

Como ya se ha mencionado, el ozono de la estratosfera evita que la radiación UV del Sol llegue a la superficie de la Tierra. La formación de ozono en esta región comienza con la *fotodisociación* del oxígeno molecular por la radiación solar de una longitud de onda menor de 240 nm:

La fotodisociación es la ruptura de enlaces químicos por la energía radiante.



$$O_2 \xrightarrow[< 240\ \text{nm}]{\text{UV}} O + O \qquad (17.1)$$

Los átomos de O son muy reactivos y se combinan con las moléculas de oxígeno para formar ozono:



$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad (17.2)$$

donde M es cualquier sustancia inerte, como N_2. La función que tiene M en esta reacción exotérmica es absorber parte del exceso de energía liberada y evitar la descomposición espontánea de la molécula de O_3. La energía que no absorbe M es liberada en forma de calor. (Cuando las moléculas de M regresan por sí mismas al estado basal, liberan más calor al entorno.) Además, el ozono por sí mismo absorbe luz UV de entre 200 y 300 nm:



$$O_3 \xrightarrow{\text{UV}} O + O_2 \qquad (17.3)$$

El proceso continúa cuando el O y el O_2 vuelven a combinarse para formar O_3 como se observa en la ecuación (17.2), con lo que se calienta aún más la estratosfera.

Si todo el ozono atmosférico se lograra comprimir en una sola capa a la TPE de la Tierra ¡tendría sólo unos 3 mm de espesor! Aunque la concentración de ozono en la estratosfera es muy baja, es suficiente para filtrar (es decir, absorber) la radiación solar de longitud de onda de 200 a 300 nm [véase la ecuación (17.3)]. La capa de ozono de la estratosfera es como un escudo que nos protege de la radiación UV, la cual puede inducir cáncer de piel, mutaciones genéticas y destruir los cultivos y otras formas de vegetación.

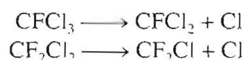
La formación y destrucción del ozono por procesos naturales es un equilibrio dinámico que mantiene constante su concentración en la estratosfera. Sin embargo, desde mediados de los años 70, los científicos se han preocupado por los efectos nocivos de ciertos clorofluorocarbonos (CFC) en la capa de ozono. Los CFC, que se conocen con el nombre comercial de freones, se sintetizaron por primera vez en los años 30. Los más comunes son $CFCl_3$ (freón 11), CF_2Cl_2 (freón 12), $C_2F_3Cl_3$ (freón 113) y $C_2F_4Cl_2$ (freón 114). Como estos compuestos se licuan con facilidad, y en cierto modo son inertes, no tóxicos, no combustibles y volátiles, se han empleado como refrigerantes para acondicionadores de aire y refrigeradores, en lugar del amoniaco (NH_3) y del dióxido de azufre (SO_2) líquido, que es muy tóxico. También se emplean grandes cantidades de CFC para fabricar productos desechables, como vasos y platos, y como propelentes para aerosoles en latas y disolventes para limpiar tarjetas de circuitos electrónicos (figura 17.6). En 1977 se logró la mayor producción de CFC en Estados Unidos, con aproximadamente 1.5×10^6 toneladas. La mayor parte de los CFC que se usan en el comercio y la industria se descargan a la atmósfera.



Una lata de CFC utilizada en un acondicionador de aire.

Como son poco reactivos, los CFC se difunden con lentitud hacia la estratosfera sin sufrir cambios; ahí se descomponen por la radiación UV de longitudes de onda de 175 a 220 nm:

Puede tardar años para que los CFC lleguen a la estratosfera.



$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$
$$CF_2Cl_2 \longrightarrow CF_2Cl + Cl$$

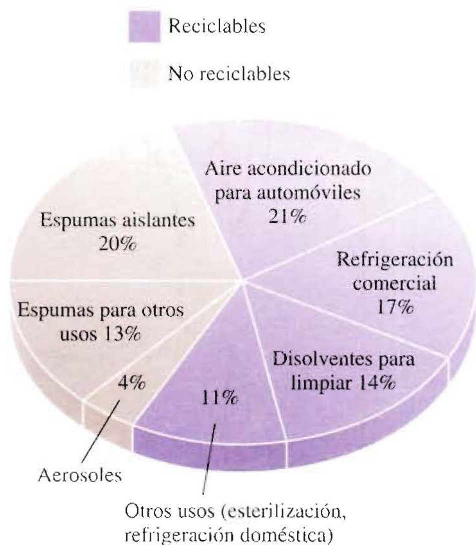


FIGURA 17.6 *Aplicaciones de los CFC. A partir de 1978 se prohibió el uso de propelentes para aerosoles en Estados Unidos.*

Los átomos de cloro son muy reactivos y experimentan las siguientes reacciones:

El ClO se denomina monóxido de cloro.



$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (17.4)$$



$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \qquad (17.5)$$

El resultado global [la suma de las ecuaciones (17.4) y (17.5)] es la eliminación neta de una molécula de O_3 de la estratosfera:

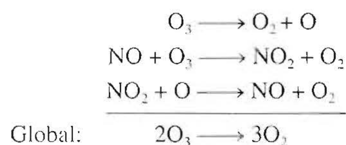


$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \qquad (17.6)$$

Los átomos de oxígeno en la ecuación (17.5) vienen de la descomposición fotoquímica del oxígeno molecular y del ozono, antes descrita. Observe que el átomo de Cl funciona como catalizador en el mecanismo de la reacción representada por las ecuaciones (17.4) y (17.5) dado que no se consume, por tanto, puede participar en muchas reacciones de este tipo. Un átomo de Cl es capaz de destruir más de 100 000 moléculas de O_3 antes de ser eliminado por alguna otra reacción. La especie ClO es un intermediario porque es un producto del primer paso elemental [ecuación (17.4)] y se consume en el siguiente paso [ecuación (17.5)]. Este mecanismo de destrucción de ozono se ha comprobado por la detección de ClO en la estratosfera en años recientes. Como se observa en la figura 17.7, la concentración de O_3 disminuye en las regiones donde hay más cantidad de ClO.

El Cl es un catalizador homogéneo.

Otro grupo de compuestos capaces de destruir el ozono de la estratosfera son los óxidos de nitrógeno (representados por NO_x), como NO y NO_2. Estos compuestos provienen de los gases expulsados por los aviones supersónicos que vuelan a gran altura, así como por procesos naturales y algunos otros procesos efectuados por el hombre en la Tierra. La radiación solar descompone una cantidad considerable de otros óxidos de nitrógeno en óxido nítrico (NO), que también destruye la capa de ozono de la siguiente manera:



$$\begin{array}{ll} & O_3 \longrightarrow O_2 + O \\ & NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \\ & NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2 \\ \hline \text{Global:} & 2O_3 \longrightarrow 3O_2 \end{array}$$

En este caso, el NO es el catalizador y el NO_2 es el intermediario. El dióxido de nitrógeno también reacciona con el monóxido de cloro formando nitrato de cloro:



$$ClO + NO_2 \longrightarrow ClONO_2$$

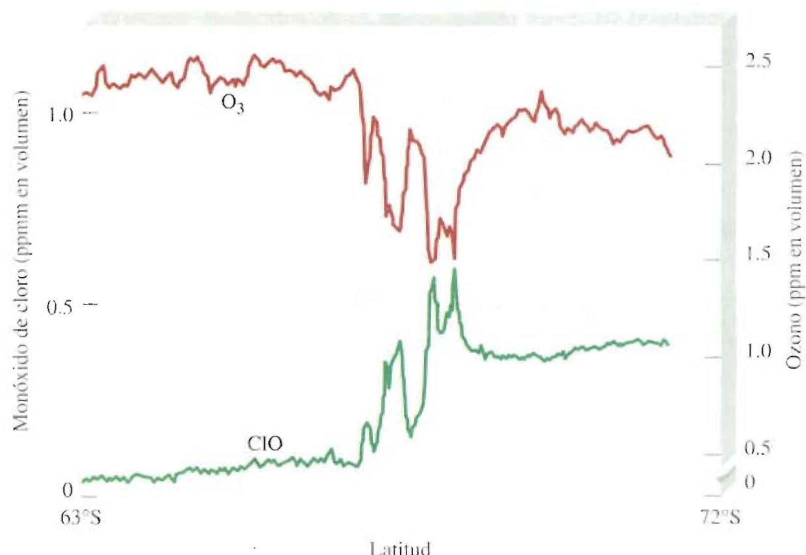


FIGURA 17.7 *Variaciones en las concentraciones de ClO y O_3 con la latitud.*

El nitrato de cloro es más o menos estable y hace las veces de un "depósito de cloro", otro factor que también contribuye a la disminución del ozono de la estratosfera en los Polos Norte y Sur.

Agujeros en la capa de ozono polar

A mediados de la década de los años 80 comenzaron a acumularse evidencias de que a finales del invierno se había formado "un agujero en la capa de ozono" del Polo Sur, donde la cantidad de ozono había disminuido en casi 50% (figura 17.8). Durante el invierno, en la estratosfera se forma una corriente de aire que rodea a la Antártida y que se conoce como "torbellino polar". El aire que queda atrapado en este torbellino se vuelve extremadamente frío durante la noche polar, lo cual favorece la formación de partículas de hielo denominadas nubes polares estratosféricas (figura 17.9). Estas nubes actúan como un catalizador heterogéneo al proporcionar una superficie para las reacciones en las que el HCl (de la Tierra) y el nitrato de cloro se convierten en moléculas de cloro reactivas:



$$HCl + ClONO_2 \longrightarrow Cl_2 + HNO_3$$

Al comienzo de la primavera, la luz solar separa al cloro molecular en sus correspondientes átomos de cloro:



$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl$$

que a su vez destruyen al ozono, como se vio antes.

La situación es menos grave en la región del Ártico porque en esta región más caliente el torbellino no dura tanto tiempo. Varios estudios han demostrado que los niveles de ozono en esta región disminuyeron entre 4 y 8% en la década pasada; sin embargo, las erupciones volcánicas, como la que ocurrió en 1991 en el Monte Pinaubo en Filipinas, inyectan gran cantidad de partículas de polvo y aerosoles de ácido sulfúrico en la atmósfera (véase la página 493). Como estas partículas pueden tener la misma función catalítica que los cristales de hielo en el Polo Sur, se piensa que el agujero del Ártico aumentará durante los próximos años.

Por las graves consecuencias que tiene la pérdida de ozono en la estratosfera, varios países han reconocido que es urgente disminuir o eliminar por completo la producción

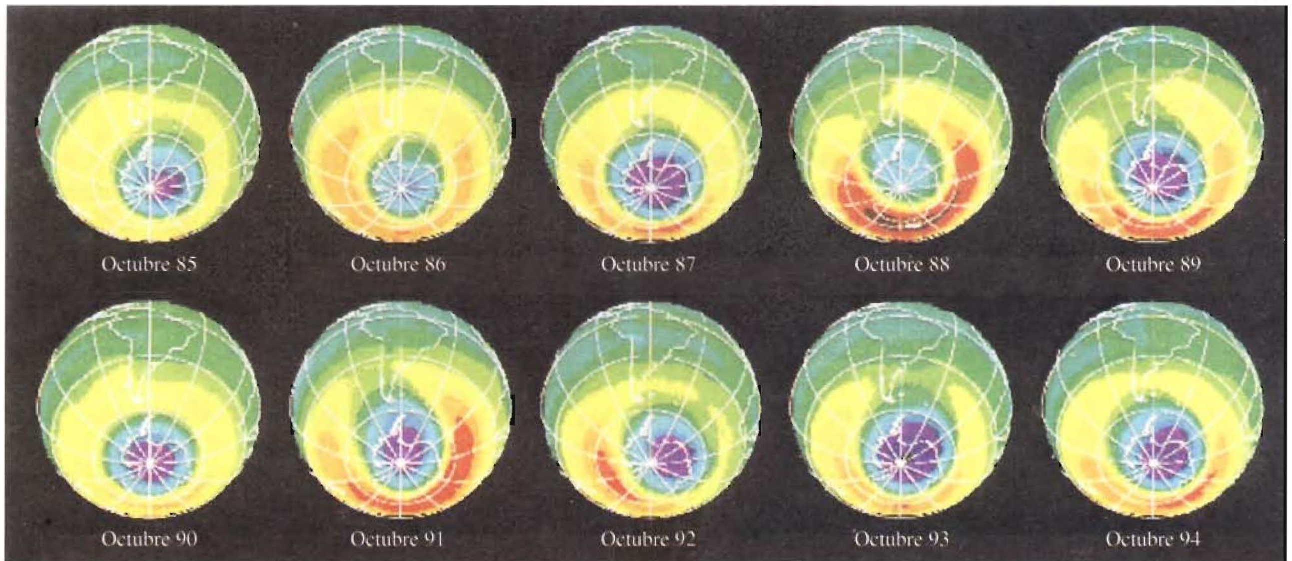


FIGURA 17.8 *En los últimos años, los científicos han encontrado que la capa de ozono de la estratosfera en el Polo Sur se ha adelgazado. En este mapa, que se basa en los datos reunidos durante varios años, se muestra la reducción de ozono en color púrpura. (Fuente: NASA/Goddard Space Flight Center.) La tendencia ha continuado después de 1994.*

de compuestos CFC. En 1978, Estados Unidos y algunos otros países prohibieron el uso de CFC en sus aerosoles. En 1987, la mayoría de los países industrializados firmó un tratado internacional —conocido como Protocolo de Montreal— en el que se establecieron metas para reducir poco a poco la producción de CFC y eliminarlos por completo en el año 2000. Aunque se ha avanzado mucho al respecto, muchas naciones no se han adherido al tratado por la importancia que tienen estos compuestos para su economía. El reciclamiento de los CFC sería una medida complementaria para eliminar estos compuestos. Es posible recuperar más de la mitad de los CFC que se emplean (véase la figura 17.6), con lo que se evitaría que los CFC que ya se encuentran en muchos aparatos escapen a la atmósfera.

También se hacen grandes esfuerzos para encontrar sustitutos de los CFC que no dañen la capa de ozono. Uno de los más promisorios es el hidroclorofluorocarbono 123, o HCFC-123 (CF_3CHCl_2). El átomo de hidrógeno en este compuesto lo hace más susceptible a la



FIGURA 17.9 *Las nubes polares de la estratosfera contienen partículas de hielo que pueden catalizar la formación de átomos de Cl y contribuir a la destrucción de la capa de ozono.*

El radical OH se forma en la troposfera por una serie de reacciones complejas que se favorecen por la luz del Sol.

oxidación en las regiones bajas de la atmósfera, de manera que no llegaría a la estratosfera. Este compuesto es atacado sobre todo por el radical hidroxilo en la troposfera:



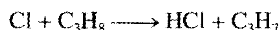
$$CF_3CHCl_2 + OH \longrightarrow CF_3CCl_2 + H_2O$$

El fragmento de CF_3CCl_2 reacciona con el oxígeno y se puede degradar a CO_2, agua y halogenuros de hidrógeno que son eliminados por la lluvia. Sin embargo, el mismo átomo de hidrógeno también hace que el HCFC-123 sea biológicamente más reactivo que los CFC. Las pruebas de laboratorio han demostrado que este compuesto puede provocar tumores en ratas, aunque no se conoce si tiene efectos tóxicos en los seres humanos. Otro grupo de compuestos que podrían sustituir a los CFC son los hidrofluorocarbonos (HFC). Como éstos no contienen cloro, no van a contribuir a la destrucción de ozono aun cuando se difundan en la estratosfera. Entre estos compuestos se encuentran CF_3CFH_2, CF_3CF_2H, CF_3CH_3 y CF_2HCH_3. En particular, el CF_3CFH_2 ya se utiliza mucho en lugar de los CFC en los sistemas de aire acondicionado y de refrigeración.

Aunque no está muy claro si los CFC que ya se han liberado a la atmósfera causen daños con consecuencias devastadoras para la vida en la Tierra, es factible retardar la destrucción del ozono si se reduce la disponibilidad de átomos de Cl. De hecho, algunos químicos han sugerido enviar una flotilla de aviones para rociar 50 000 toneladas de etano (C_2H_6) o de propano (C_3H_8) sobre el Polo Sur para tratar de cerrar el agujero en la capa de ozono. Por ser una especie reactiva, el átomo de cloro reaccionaría con estos hidrocarburos de la siguiente manera:



$$Cl + C_2H_6 \longrightarrow HCl + C_2H_5$$



$$Cl + C_3H_8 \longrightarrow HCl + C_3H_7$$

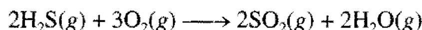
Los productos de estas reacciones no tendrían efecto sobre la concentración de ozono. Un plan menos realista es fortalecer la capa de ozono liberando grandes cantidades en la estratosfera por medio de aviones. Esta solución es posible, desde un punto de vista técnico, pero sería muy costosa y requeriría la colaboración de muchos países.

Una vez estudiada la química de las regiones externas de la atmósfera de la Tierra, en las siguientes cinco secciones se analizarán otros fenómenos que resultan más familiares, es decir, aquellos que se presentan en la troposfera.

17.4 Los volcanes

Las erupciones volcánicas son las más espectaculares manifestaciones naturales de energía, y son las causantes de la formación de las capas más grandes de la corteza terrestre. El manto superior, ubicado debajo de la corteza, está casi fundido. Con un pequeño aumento de calor, como el que se genera por el deslizamiento de una placa de la corteza sobre otra, se funde la roca. La roca fundida o *magma* sube a la superficie y produce varios tipos de erupciones volcánicas (figura 17.10).

Un volcán activo emite gases, líquidos y sólidos. Los principales gases que emanan a la atmósfera son N_2, CO_2, HCl, HF, H_2S y vapor de agua. Se estima que dos tercios del azufre que hay en el aire provienen de los volcanes. Los depósitos de azufre elemental se pueden ver en las laderas del monte Santa Elena, cuya última erupción se produjo en 1980. A temperaturas elevadas, el sulfuro de hidrógeno gaseoso que exhala un volcán se oxida en el aire del modo siguiente:



$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Parte del SO_2 se reduce con más H_2S del volcán a azufre elemental y agua:



$$2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$$



FIGURA 17.10 *Erupción volcánica en la isla de Hawaii.*

El resto de SO_2 se libera a la atmósfera, donde reacciona con agua y forma lluvia ácida (véase la sección 17.6).

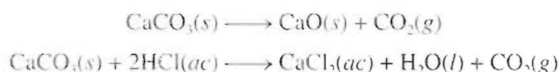
La fuerza de una erupción volcánica lleva una cantidad considerable de gas a la estratosfera. Ahí, el SO_2 se oxida a SO_3, que a su vez se transforma en aerosoles de ácido sulfúrico mediante un conjunto de complicados mecanismos. Además de destruir la capa de ozono de la estratosfera (véase la página 711), estos aerosoles también alteran el clima. Como la estratosfera está encima de los patrones climáticos atmosféricos, las nubes de aerosoles a menudo persisten por más de un año. Los aerosoles absorben parte de la radiación solar y como consecuencia desciende la temperatura en la superficie de la Tierra. Sin embargo, este efecto de enfriamiento es local, porque depende del sitio y de la frecuencia de las erupciones volcánicas.

17.5 El efecto invernadero

Aunque el dióxido de carbono constituye sólo una mínima parte de la atmósfera de la Tierra, con una concentración de 0.033% en volumen (véase la tabla 17.1), tiene un papel fundamental en el control del clima. El término ***efecto invernadero*** describe *el mecanismo por el cual los gases de la atmósfera, en particular el dióxido de carbono, atrapan el calor cerca de la superficie de la Tierra.* El techo de vidrio de un invernadero transmite la luz solar visible y absorbe parte de la radiación infrarroja (IR) emitida, y de esta manera atrapa el calor. En cierto modo, el dióxido de carbono funciona como un techo de vidrio, excepto que el aumento de temperatura en un invernadero se debe principalmente a que la circulación del aire interior está restringida. Se ha calculado que si en la atmósfera no hubiera dióxido de carbono, ¡la Tierra sería unos 30°C más fría!

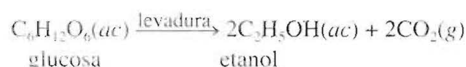
La atmósfera de Venus es una demostración dramática del efecto invernadero: tiene 97% de CO_2 y una presión atmosférica de 9×10^6 Pa (que equivalen a 89 atm), ¡y la temperatura en la superficie de este planeta es de unos 730 K!

La figura 17.11 muestra el ciclo del carbono en nuestro ecosistema. La transferencia de dióxido de carbono hacia y desde la atmósfera es una parte esencial del ciclo de este elemento. El dióxido de carbono se genera cuando cualquier forma de carbono o compuesto que tenga carbono se quema con un exceso de oxígeno. Muchos carbonatos producen CO_2 cuando se calientan, y todos lo producen cuando se tratan con ácido:



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

El dióxido de carbono también es un producto secundario de la fermentación del azúcar:



$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6(ac)} \xrightarrow{\text{levadura}} \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH(ac)} + 2CO_2(g)$$

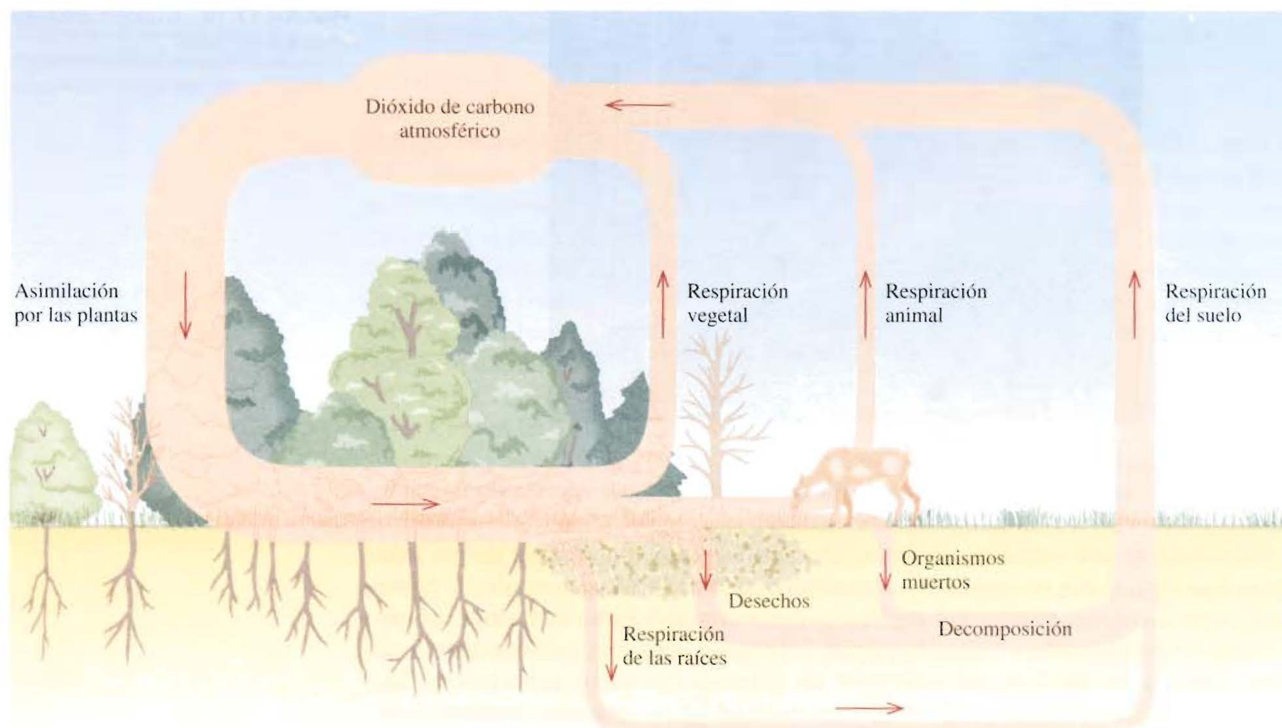
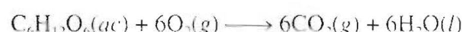


FIGURA 17.11 *El ciclo del carbono.*

Los animales consumen carbohidratos y otras moléculas complejas que contienen carbono, y el CO_2 es el producto final de su metabolismo que se elimina en la respiración:



$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Como se mencionó antes, la actividad volcánica es otra fuente importante de CO_2.

El dióxido de carbono se elimina de la atmósfera por las plantas fotosintéticas y por ciertos microorganismos:

Esta reacción precisa de energía radiante (luz visible).



$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + 6O_2(g)$$

Cuando las plantas y los animales mueren, el carbono de sus tejidos se oxida a CO_2 y regresa a la atmósfera. Además de reciclarse en estos procesos, el CO_2 atmosférico está en equilibrio dinámico con los carbonatos que se encuentran en los lagos y los océanos.

La energía solar radiante que recibe la Tierra se distribuye en una banda de longitudes de onda de 100 a 5 000 nm, pero la mayor parte de la energía está concentrada en la región visible del espectro que abarca longitudes de onda de 400 a 700 nm (figura 17.12). Por el contrario, la radiación térmica que emana de la superficie de la Tierra tiene longitudes de onda mayores a 4 000 nm (región del IR) porque la temperatura promedio de la superficie es mucho menor que la del Sol. La radiación IR que sale a la atmósfera se puede absorber por el vapor de agua y el dióxido de carbono, pero no por el nitrógeno u oxígeno.

Todas las moléculas vibran, aun a las temperaturas más bajas. La energía asociada a la vibración molecular está cuantizada, al igual que las energías electrónicas de los átomos y las moléculas. Para vibrar con mayor energía, una molécula debe absorber un fotón de una longitud de onda específica de la región IR. Sin embargo, primero *debe* cambiar su momento dipolar mientras vibra. [Recuerde que el momento dipolar de una

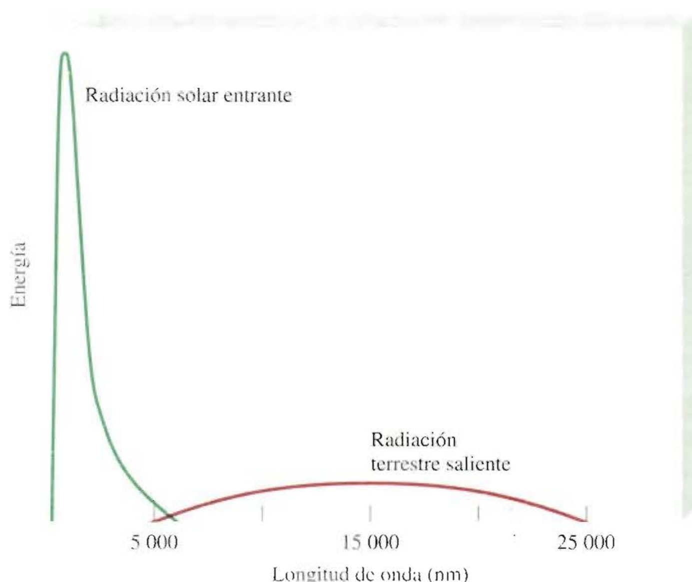


FIGURA 17.12 *Radiación que llega del Sol y radiación que sale de la superficie de la Tierra.*

molécula es el producto de las cargas por la distancia que hay entre ellas (véase la página 378). En la figura 17.13 se ilustran las distintas formas en que puede vibrar una molécula diatómica. Si la molécula es homonuclear, como el N_2 y el O_2, no puede haber cambio en su momento dipolar; la molécula tendrá un momento dipolar cero sin importar qué tan cerca o lejos estén los dos átomos. Se dice que estas moléculas son inactivas al IR porque *no pueden* absorber este tipo de radiación. Por otro lado, todas las moléculas diatómicas heteronucleares experimentan vibraciones activas en IR; es decir, absorben la radiación IR porque sus momentos dipolares cambian de forma continua al cambiar la longitud de los enlaces.

Una molécula *poliatómica* puede vibrar en más de una forma. El agua, por ejemplo, vibra en tres formas distintas, como se aprecia en la figura 17.14. Como el agua es una molécula polar, es fácil ver que cualquiera de estas vibraciones produce un cambio en el momento dipolar porque cambia la longitud del enlace. En consecuencia, una molécula de H_2O es activa al IR. El dióxido de carbono tiene una geometría lineal y es no polar. Una molécula de CO_2 puede vibrar en cuatro formas distintas, dos de las cuales se muestran en la figura 17.15. En una de ellas [figura 17.15*a*)], los átomos se desplazan en forma simétrica desde el centro de gravedad y no generan un momento dipolar; pero la otra forma [figura 17.15*b*)], es activa al IR porque el momento dipolar cambia de cero a un valor máximo en una dirección y luego alcanza el mismo valor máximo cuando hay un cambio a la posición opuesta.

Cuando una molécula de H_2O o de CO_2 recibe un fotón de la región IR, es promovida a un nivel superior de energía vibracional:



$$H_2O + h\nu \longrightarrow H_2O^*$$



$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO_2^*$$

(el asterisco indica una molécula excitada en sus vibraciones). Estas moléculas energéticamente excitadas son inestables y muy pronto pierden el exceso de energía, ya sea por colisión con otras moléculas o por emisión espontánea de radiación. Parte de esta radiación se emite al espacio exterior y parte regresa a la superficie de la Tierra.

Aunque la cantidad total de vapor de agua de nuestra atmósfera no ha variado mucho en años, el aumento en la concentración de CO_2 ha sido constante desde principios de siglo como resultado de la quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón). La figura 17.16 muestra los porcentajes de emisión de CO_2 en Estados Unidos durante 1998 como consecuencia de las actividades humanas, y la figura 17.17 muestra

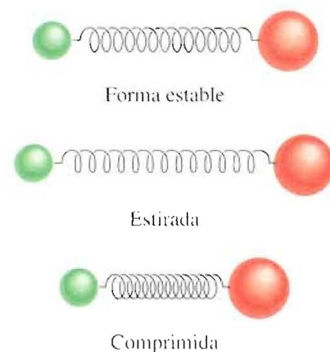


FIGURA 17.13 *Vibración de una molécula diatómica. Los enlaces químicos pueden estirarse y comprimirse como un resorte.*

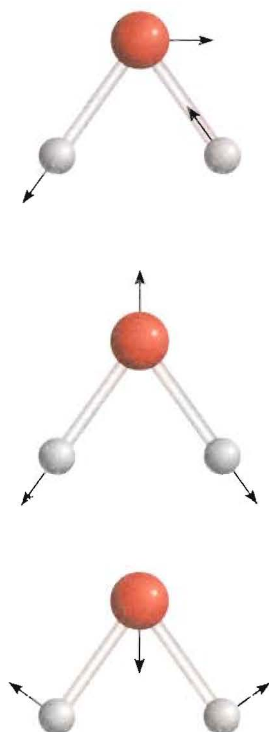


FIGURA 17.14 *Las tres formas distintas en que vibra una molécula de agua. Se puede imaginar cada una de estas formas al mover los átomos a lo largo de las flechas y después invertir su dirección.*

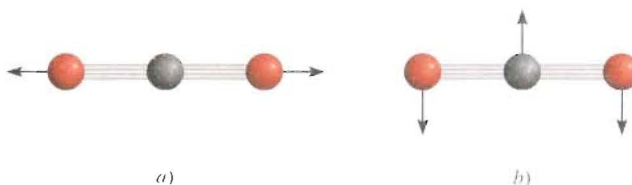


FIGURA 17.15 *Dos de las cuatro formas en que puede vibrar una molécula de dióxido de carbono. La vibración en a) no produce cambios en el momento dipolar, pero la vibración en b) hace que la molécula sea activa al IR.*

La diferencia de la temperatura global entre la época actual y la última época glacial es de sólo 4 o 5°C.

las variaciones de concentración del gas en un periodo de varios años, medidas en Hawai. Las oscilaciones estacionales en el hemisferio norte se deben a la remoción del CO_2 por la fotosíntesis durante la época de cultivo y su acumulación durante el otoño e invierno. La tendencia clara es que el CO_2 atmosférico aumenta, con una velocidad de casi 1 ppm (una parte de CO_2 por millón de partes de aire) por volumen por año, lo cual equivale a ¡9×10^9 toneladas de CO_2! Los científicos calculan que para el año 2010, la concentración de CO_2 será un 25% mayor que la que existía en la época preindustrial.

Además del CO_2 y del vapor de H_2O, otros gases de invernadero como los CFC, CH_4, NO_x y N_2O también contribuyen al calentamiento de la atmósfera. En la figura 17.18 se observa cómo ha aumentado la temperatura con el paso de los años, y la figura 17.19 muestra las contribuciones relativas de los gases de invernadero al calentamiento de la Tierra.

Algunos meteorólogos predicen que si la acumulación de los gases de invernadero continúa a este ritmo, la temperatura promedio de la Tierra aumentará alrededor de 1 a 3°C en el siglo XXI. Aunque el aumento de temperatura de unos cuantos grados podría parecer insignificante, en realidad es lo bastante grande para alterar el delicado balance térmico de la Tierra y ocasionar que los glaciares y capas de hielo se derritan. Como consecuencia, el nivel del mar podría aumentar e inundar las zonas costeras. Sin embargo, es muy difícil hacer predicciones acerca de las tendencias climáticas, además de que se deben tomar en cuenta otros factores potenciales antes de concluir que el calentamiento global es inevitable e irreversible. Por ejemplo, la ceniza de las erupciones volcánicas se dispersa y puede permanecer durante años en la atmósfera. La ceniza volcánica, al reflejar la luz solar, produce un efecto de enfriamiento. Además, el efecto de calentamiento de los CFC en la troposfera se anula por los efectos de estos compuestos en la estratosfera. Como el ozono es una molécula poliatómica polar, también es un gas de invernadero eficaz y, al adelgazar la capa de ozono, los CFC en realidad producen una caída importante de la temperatura.

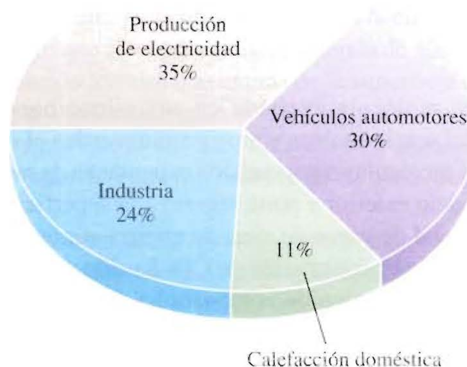


FIGURA 17.16 *Fuentes de emisiones de dióxido de carbono en Estados Unidos. Observe que no todo el CO_2 emitido llega a la atmósfera. Una parte es captada por los "sumideros" de dióxido de carbono, como los océanos.*

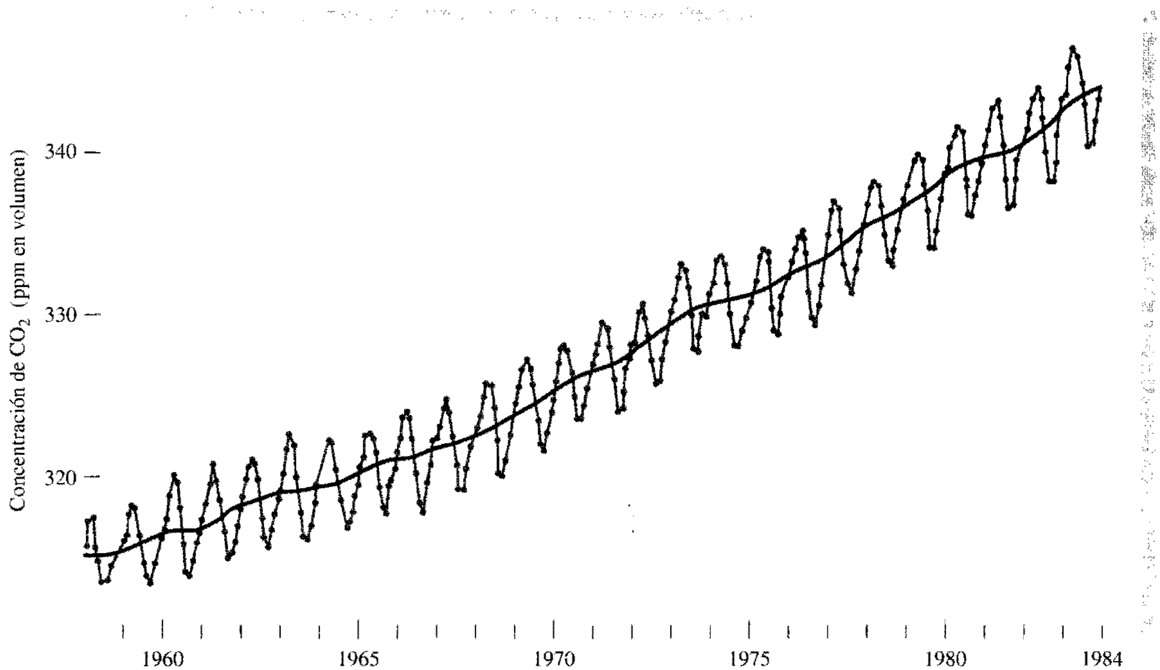


FIGURA 17.17 *Variación anual en la concentración de dióxido de carbono en Mauna Loa, Hawai. La tendencia general señala un claro incremento de dióxido de carbono en la atmósfera. Esta tendencia no se ha modificado: en 1998 la concentración de CO_2 alcanzó 370 ppm.*

Para combatir el efecto invernadero, es preciso disminuir las emisiones de dióxido de carbono. Para ello es necesario optimizar la eficiencia de la energía en los vehículos y los sistemas de calefacción e iluminación domésticos. También es importante desarrollar fuentes de energía que sustituyan a los combustibles fósiles, como las celdas fotovoltaicas. La energía nuclear es una alternativa viable, pero su empleo aún es muy controvertido porque es difícil eliminar los desechos radiactivos, además de que es más factible que ocurran accidentes en las plantas nucleares que en las de energía convencional (véase el capítulo 23). La propuesta de retirar poco a poco la producción de CFC, que son los más

La producción de CO_2 aumentará en la misma medida en que aumente el número de países industrializados.

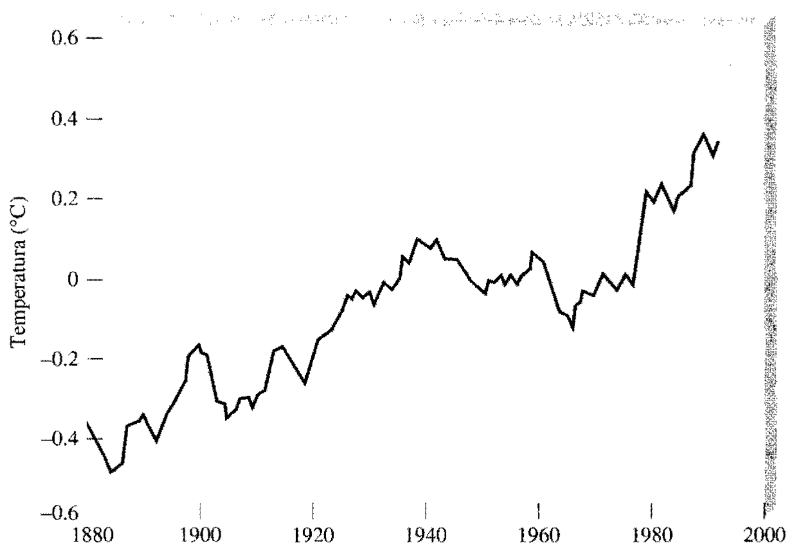
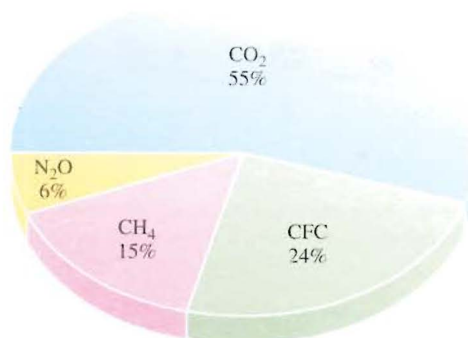


FIGURA 17.18 *Incremento en la temperatura de la superficie terrestre en el periodo de 1880 a 1996. El cero representa la temperatura promedio en el periodo de 1951 a 1980. (Fuente: NASA Goddard Institute for Space Studies.)*

FIGURA 17.19 *Contribución de los gases de invernadero al calentamiento global. Las concentraciones de CFC y metano son mucho más bajas que las de dióxido de carbono. Sin embargo, como éstos absorben mejor la radiación IR que el CO_2, su contribución al calentamiento global es considerable.*



potentes gases de invernadero, ayudará a retardar el calentamiento. Otras medidas que deben tomarse para controlar la emisión de CO_2 son recuperar el gas metano generado en los depósitos sanitarios y disminuir las fugas de gas natural. Por último, es vital conservar la selva del Amazonas, del sudeste asiático y otros grandes bosques con el fin de mantener estable la concentración atmosférica de CO_2. La tala de los bosques para convertirlos en tierras de cultivo y pastizales para el ganado, daña de manera irreversible el delicado ecosistema y altera de forma permanente el patrón climático de la Tierra.

Ejemplo 17.2 De los siguientes gases: CO, NO, NO_2, Cl_2, H_2 y Ne, ¿cuáles se pueden calificar como gases de invernadero?

Razonamiento y solución Sólo el CO, NO y NO_2, que son moléculas polares, se consideran gases de invernadero. El Cl_2 y el H_2 son moléculas diatómicas homonucleares, y el Ne es atómico. Estas tres últimas especies no exhiben vibraciones activas en IR.

Problema similar: 17.36.

Ejercicio ¿Cuál de los siguientes compuestos es más eficaz como gas de invernadero: CO o H_2O?

17.6 La lluvia ácida

Desde finales del siglo XIX los científicos ya tenían conocimiento de la existencia de la lluvia ácida, pero sólo hasta hace unos 30 años se hizo del dominio público.

Cada año, la lluvia ácida causa pérdidas de cientos de millones de dólares por daños a las construcciones y monumentos en todas partes del mundo. Algunos químicos especialistas en el medio ambiente utilizan el término "lepra de las piedras" para describir la corrosión de las piedras causada por la lluvia ácida (figura 17.20). La lluvia ácida también es perjudicial para la vegetación y la vida acuática. Hay muchos casos bien documentados, que ejemplifican cómo la lluvia ácida ha destruido tierras de cultivo y forestales y ha ocasionado la muerte de organismos acuáticos (véase la figura 15.10).

La precipitación pluvial en el noreste de Estados Unidos tiene un pH promedio de 4.3 (figura 17.21). Como el CO_2 atmosférico está en equilibrio con el agua de lluvia, no se esperaría que ésta tuviera un pH menor que 5.5. El dióxido de azufre (SO_2) y, en menor grado, los óxidos de nitrógeno de las emisiones de los vehículos, son los responsables de que el agua de lluvia sea más ácida. Los óxidos ácidos, como el SO_2, reaccionan con el agua y forman los correspondientes ácidos. El SO_2 atmosférico proviene de varias fuentes. La naturaleza misma contribuye en la emisión de SO_2 con las erupciones volcánicas. Asimismo, muchos metales se encuentran combinados con azufre en forma

natural. Para extraer los metales a menudo es necesario *fundir* o *tostar* los minerales. El sulfuro metálico se calienta en aire para formar el óxido del metal y SO_2. Por ejemplo,



$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$$

El óxido metálico se reduce con más facilidad que el sulfuro (con un metal más reactivo, y en algunos casos, con carbón) para liberar el metal.

Aunque la fundición es una fuente importante de SO_2, la mayor parte del SO_2 que contamina la atmósfera proviene de la quema de combustibles fósiles en la industria, las plantas generadoras de electricidad y los hogares (figura 17.22). El contenido de azufre de la hulla o carbón mineral va de 0.5 a 5% en masa, dependiendo de la fuente de carbón. El contenido de azufre en otros combustibles fósiles también es muy variable. Por ejemplo, el petróleo del Medio Oriente tiene un contenido bajo de azufre, mientras que el de Venezuela tiene un contenido alto de este elemento. Los compuestos de nitrógeno que hay en el petróleo y el carbón se transforman en óxidos de nitrógeno, que también acidifican el agua de lluvia.

En suma, ¡cada año se liberan a la atmósfera entre 50 y 60 millones de toneladas de SO_2! En la troposfera, el SO_2 se oxida casi por completo hasta H_2SO_4 en forma de aerosol, el cual termina por ser arrastrado como lluvia ácida. El mecanismo que transforma el SO_2 en H_2SO_4 es muy complejo y aún no está del todo claro. Se cree que la reacción se inicia por acción del radical hidroxilo (OH):



$$OH + SO_2 \longrightarrow HOSO_2$$

El radical $HOSO_2$ se oxida luego hasta SO_3:



$$HOSO_2 + O_2 \longrightarrow HO_2 + SO_3$$

El trióxido de azufre reaccionaría rápidamente con el agua para formar ácido sulfúrico



$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

El SO_2 también puede oxidarse hasta SO_3 y, después, mediante una catálisis heterogénea sobre partículas sólidas, puede transformarse en H_2SO_4. Con el tiempo, la lluvia ácida





FIGURA 17.20 *Fotografías de una escultura tomadas con 60 años de diferencia (1908, 1969), que muestran los efectos devastadores de los contaminantes del aire, como el* SO_2.

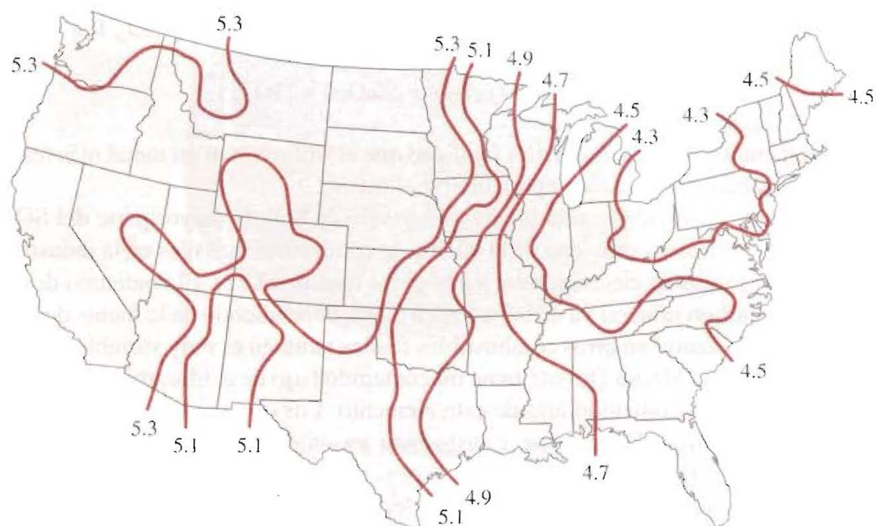


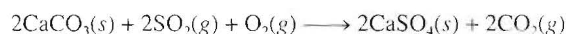
FIGURA 17.21 *Valores promedio del pH de la precipitación pluvial en Estados Unidos durante 1994. La mayor parte del SO_2 proviene de los estados de la parte media occidental. Los vientos predominantes acarrean las gotas ácidas que se formaron en el noreste. El óxido de nitrógeno también contribuye a formar la lluvia ácida.*

corroe las construcciones de piedra caliza y mármol ($CaCO_3$). La reacción más común es:



$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

El dióxido de azufre también ataca directamente al carbonato de calcio:



$$2CaCO_3(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s) + 2CO_2(g)$$

Es posible remediar los efectos de la contaminación debida al SO_2 de dos maneras. La forma más directa es eliminar el azufre de los combustibles fósiles antes de quemarlos, pero esto es difícil por razones tecnológicas. Otra forma, más barata pero menos eficaz, es eliminar el SO_2 a medida que se forma. Por ejemplo, en un proceso se inyecta piedra caliza en polvo en el quemador o en el horno de la planta de energía junto con el

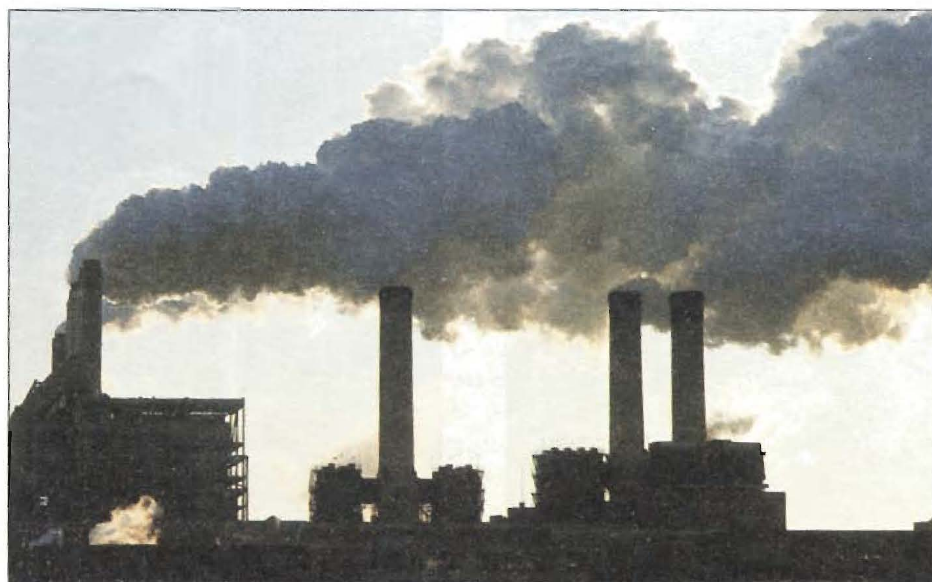
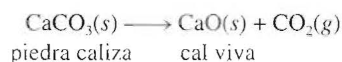


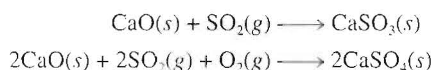
FIGURA 17.22 *Dióxido de azufre y otros contaminantes del aire liberados a la atmósfera en una planta que genera energía a partir de la combustión del carbón.*

carbón (figura 17.23). A temperaturas elevadas se lleva a cabo la siguiente reacción de descomposición:



$$\underset{\text{piedra caliza}}{CaCO_3(s)} \longrightarrow \underset{\text{cal viva}}{CaO(s)} + CO_2(g)$$

La cal viva reacciona con el SO_2 formando sulfito de calcio y pequeñas cantidades de sulfato de calcio:



$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$
$$2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s)$$

Para eliminar el SO_2 remanente, se inyecta una suspensión acuosa de cal viva a la cámara de purificación antes de liberar los gases por la chimenea. A los lagos y suelos también se les agrega cal viva para reducir su acidez. A este procedimiento se le conoce como *alcalizado* (figura 17.24).

Otra forma eficaz de reducir la emisión de SO_2 es instalar una planta de ácido sulfúrico cerca del lugar donde se refinan los minerales metálicos. El SO_2 producido por el tostado de los sulfuros metálicos se captura para utilizarlo en la síntesis de ácido sulfúrico. ¡Sin duda, transformar un contaminante generado en un proceso en una materia prima para otro proceso es una estrategia muy sensata!

FIGURA 17.23 *Procedimiento usual para eliminar el SO_2 que se origina al quemar combustibles fósiles. La piedra caliza pulverizada se descompone en CaO, que reacciona con el SO_2 formando $CaSO_3$. El SO_2 remanente reacciona con una suspensión acuosa de CaO para formar $CaSO_3$.*

Predominan el CO_2 y el aire
Chimenea
Horno
Cámara de purificación
Suspensión acuosa de CaO
$CaCO_3$
$S + O_2 \longrightarrow SO_2$
$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
$CaO + SO_2 \longrightarrow CaSO_3$
SO_2, CO_2
Aire
Aire
Carbón
$CaSO_3$

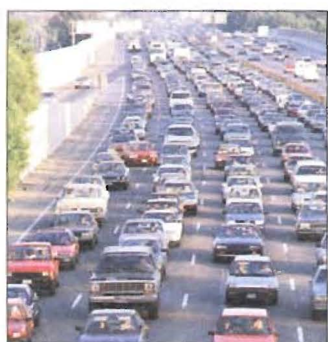
FIGURA 17.24 *Diseminación de óxido de calcio (CaO) en un suelo acidificado. A este proceso se le denomina alcalizado.*



17.7 El esmog fotoquímico

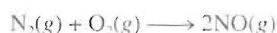
La palabra "esmog"* se acuñó originalmente para describir la combinación de humo y neblina que cubrió la ciudad de Londres en los años 1950. El principal responsable de esta nube dañina fue el dióxido de azufre. En la actualidad, es más común hablar de ***esmog fotoquímico***, que *se forma por la reacción de los gases que emanan de los automóviles en presencia de la luz solar.*

Los gases que escapan de los automóviles contienen sobre todo NO, CO y varios hidrocarburos crudos. Estos gases se conocen como *contaminantes primarios* porque desencadenan una serie de reacciones fotoquímicas que producen *contaminantes secundarios*. Estos contaminantes están constituidos por NO_2 y O_3, entre otros gases, y son los responsables de la acumulación del esmog.



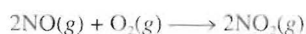
El uso excesivo del automóvil es el origen de la formación del esmog fotoquímico.

El óxido nítrico es el producto de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos que se lleva a cabo en los motores de los automóviles a temperaturas elevadas:



$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

El óxido nítrico se libera a la atmósfera y rápidamente se oxida a dióxido de nitrógeno:



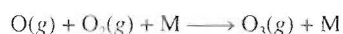
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

La luz del Sol cataliza la descomposición fotoquímica del NO_2 (a una longitud de onda poco menor de 400 nm), que se transforma en NO y O:



$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

El oxígeno atómico es una especie muy reactiva y puede desencadenar varias reacciones importantes, como la formación de ozono:

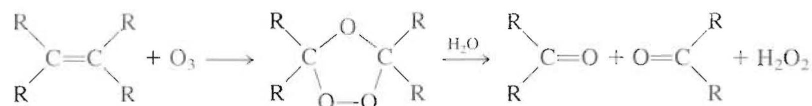


$$O(g) + O_2(g) + M \longrightarrow O_3(g) + M$$

* *N. de las T.:* Significa *neblumo* en español, aunque este término casi no se utiliza.

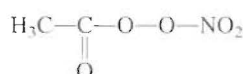
donde M es alguna sustancia inerte, como el N_2. El ozono ataca los enlaces C=C del hule:

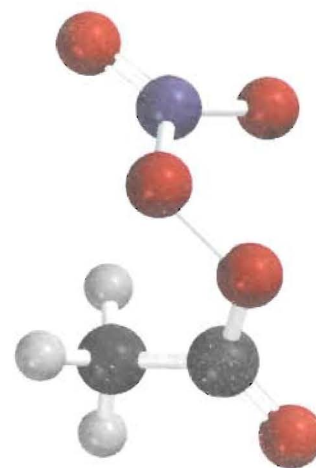
El ozono desempeña una doble función en la atmósfera: es el Dr. Jekyll en la estratosfera, y el Sr. Hyde en la troposfera.



donde R representa un grupo de átomos de C y H. En las zonas muy contaminadas por el tráfico, la reacción puede ocasionar que las llantas de los automóviles se resquebrajen. Por reacciones similares se dañan los tejidos pulmonares y otras moléculas biológicas.

El ozono también se forma por un conjunto de reacciones muy complejas en las que participan hidrocarburos y aldehídos crudos, óxidos de nitrógeno y oxígeno. Uno de los productos de estas reacciones es el nitrato de peroxiacetilo (PAN):*





PAN

El PAN es un poderoso lacrimógeno (produce lagrimeo) y causa dificultad para respirar.

En la figura 17.25 se muestran las variaciones características de los contaminantes primarios y secundarios en el transcurso de un día. A temprana hora, la concentración de NO_2 es muy baja. Tan pronto como la radiación solar penetra a la atmósfera, se forma más NO_2 a partir del NO y O_2. Observe que la concentración de ozono permanece baja en las primeras horas de la mañana. A medida que aumenta la concentración de los aldehídos y de los hidrocarburos crudos en el aire, también hay un aumento rápido en los niveles de NO_2 y O_3. Las concentraciones de estos contaminantes dependen, por supuesto, del lugar, del tráfico y de las condiciones climáticas, pero siempre se acompañan de neblina (figura 17.26). La oxidación de los hidrocarburos da origen a varios intermediarios orgánicos, como alcoholes y ácidos carboxílicos, que son menos volátiles que los mismos hidrocarburos. En algún momento estas sustancias se condensan en pequeñas gotas de líquido. Cuando las gotas se esparcen en el aire (a lo que se denomina *aerosoles*), dispersan la luz solar y reducen la visibilidad. Esta interacción también hace que el aire se vea nublado.

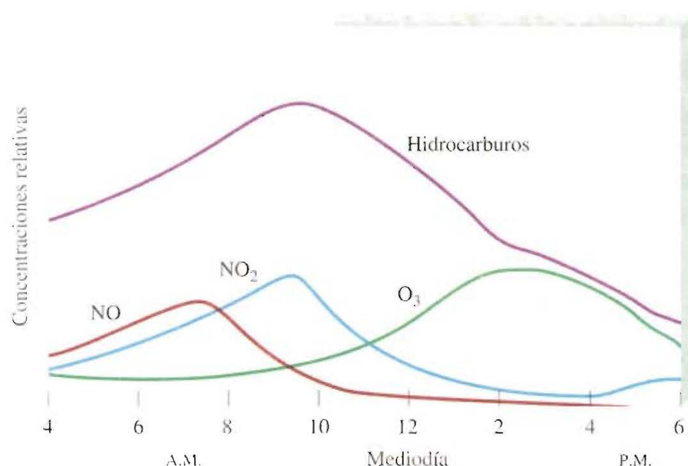


FIGURA 17.25 *Variaciones típicas en las concentraciones de los contaminantes atmosféricos durante un día muy contaminado.*

* *N. de las T.*: Por sus siglas en inglés.

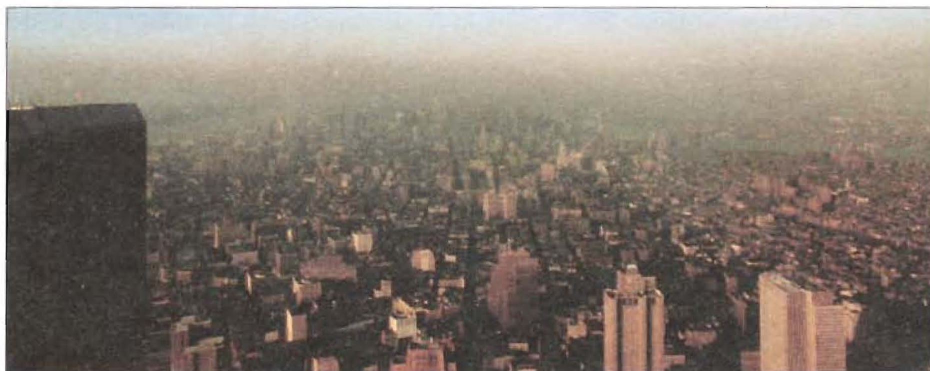


FIGURA 17.26 *Un día contaminado en la ciudad de Nueva York.*



La neblina que envuelve las montañas Smoky proviene de los aerosoles producidos por la oxidación de hidrocarburos que emanan de los árboles de pino.

Como ya se conocen mejor los procesos que forman el esmog fotoquímico, se han hecho grandes esfuerzos para reducir la concentración de los contaminantes primarios. Ahora, los automóviles vienen equipados con convertidores catalíticos, que se han diseñado para oxidar el CO y los hidrocarburos crudos a CO_2 y H_2O, y para reducir el NO y NO_2 a N_2 y O_2 (véase la sección 13.6). Mejorar el transporte público y construir motores más eficientes para los automóviles también ayudará a disminuir la contaminación del aire en las zonas urbanas. Recientemente se logró un avance tecnológico para combatir el esmog fotoquímico. Los radiadores de los automóviles y las compresoras de aire acondicionado se cubren con un catalizador de platino, con el que un automóvil en marcha purifica el aire que circula al interior y convierte el ozono y el monóxido de carbono en oxígeno y dióxido de carbono:



$$O_3(g) + CO(g) \xrightarrow{Pt} O_2(g) + CO_2(g)$$

En una ciudad como Los Ángeles, donde los automóviles recorren en conjunto casi 300 millones de millas por día, esta innovación aumentará sustancialmente la calidad del aire y, tal vez, disminuya la frecuencia de los boletines que advierten a los residentes de "altos niveles de ozono". ¡De hecho, un conductor en la autopista ayudaría a limpiar el aire!

17.8 Contaminación doméstica

La contaminación en los espacios cerrados es tan difícil de evitar como la del aire. La calidad del aire en el hogar y los centros de trabajo se ve alterada por los materiales con que están construidos, por la actividad humana y otros factores del medio ambiente. Los contaminantes domésticos más comunes son el radón, el monóxido y dióxido de carbono y el formaldehído.

El riesgo del radón

Hace unos 30 años, en un caso que tuvo mucha publicidad, un empleado que se presentó a trabajar en una planta nuclear en Pennsylvania activó el detector de radiación de la planta. Para su sorpresa, ¡la fuente de su contaminación no era la planta nuclear, sino el radón que había en su hogar!

Se ha dicho y escrito mucho acerca del peligro potencial del radón como contaminante de interiores. Pero, ¿qué es el radón?, ¿de dónde proviene?, ¿cómo afecta nuestra salud?

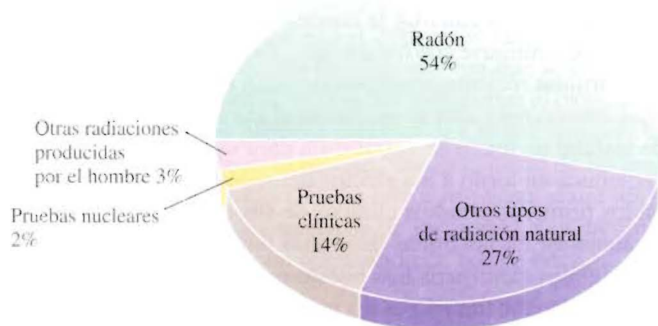


FIGURA 17.27 *Fuentes de radiación ambiental.*

El radón es un elemento del grupo 8A (de los gases nobles) y es un producto intermedio de la desintegración radiactiva del uranio-238. Todos los isótopos de radón son radiactivos, pero el radón-222 es el más peligroso porque su vida media es más larga (3.8 días). El radón representa poco más de la mitad de la radiactividad basal de la Tierra y se genera sobre todo por los minerales de fosfato y uranio (figura 17.27).

La serie de desintegración del uranio se estudia en el capítulo 23.

Desde la década de 1970 se han detectado altos niveles de radón en los hogares construidos sobre terrenos que albergan depósitos de uranio. El radón es un gas incoloro, inodoro e insípido que entra a los edificios por las pequeñas hendiduras de los cimientos. Es ligeramente soluble en agua, por lo que es capaz de dispersarse en distintos medios. El radón-222 es un emisor de partículas alfa; cuando se desintegra forma los isótopos radiactivos polonio-214 y polonio-218, que pueden llegar a acumularse a niveles elevados en los espacios cerrados. Estas partículas radiactivas sólidas se pueden adherir al polvo y al humo e inhalarse y depositarse en el tracto respiratorio. Si se respiran por periodos prolongados, las partículas alfa emitidas por el polonio y sus productos de desintegración, que también son radiactivos, pueden ocasionar cáncer de pulmón.

Sólo después del hábito de fumar cigarrillos, el radón es el principal causante de cáncer de pulmón en Estados Unidos. Es el responsable de alrededor de 20 000 decesos por año.

¿Qué medidas conviene tomar para combatir la contaminación de los interiores por el radón? El primer paso es medir los niveles de radón en los cimientos con un detector de prueba que sea confiable. En el comercio se consigue un tipo de dispositivos ("kits") para hacer mediciones de radón a corto y largo plazos (figura 17.28). En las pruebas a corto plazo, se recogen los productos de desintegración del radón en carbón activado en un lapso de varios días. El recipiente se envía a un laboratorio para que los técnicos midan la radiactividad (rayos γ) de los productos de desintegración del radón (plomo-214 y bismuto-214). Si conoce el tiempo de exposición, el técnico hace cálculos para determinar la concentración de radón. Los detectores para hacer pruebas a largo plazo utilizan un trozo de una película de un polímero especial donde las partículas alfa dejan su "huella". Después de unos meses de exposición, la película se graba con una disolución de hidróxi-

El carbón activado es el carbón tratado con calor, y su superficie tiene mayor tendencia a unir moléculas.



FIGURA 17.28 *Detectores de radón para el hogar: película para grabar huellas radiactivas a largo plazo (izquierda), cartucho de carbón activado para medir la radiactividad a corto plazo (derecha).*

do de sodio y se cuenta el número de huellas. Una vez que se conoce el tiempo de exposición, el técnico procede a calcular la concentración de radón. Si los niveles son inaceptables, la casa debe ventilarse con regularidad. Esta precaución es importante sobre todo en las casas construidas recientemente porque están mejor aisladas. Lo más efectivo para evitar la contaminación por radón es reorientar el gas antes de que entre a la casa. Por ejemplo, se puede instalar un ducto de ventilación para sacar el aire del sótano.

Hay mucha polémica en torno a los efectos del radón en la salud. En los años cincuenta se hicieron los primeros estudios clínicos de sus efectos, cuando se admitió que los mineros que trabajaban en las minas de uranio tenían una incidencia muy alta de cáncer de pulmón. Algunos científicos han puesto en duda la validez de estos estudios porque los mineros también eran fumadores. Es muy probable que haya un efecto sinérgico entre el radón y el hábito de fumar para que se desarrolle cáncer de pulmón. Los productos de desintegración del radón no sólo se adhieren a los depósitos de alquitrán del tabaco en los pulmones, sino también a las partículas sólidas del humo del cigarro, que pueden inhalar los fumadores y los no fumadores. Es necesario que se hagan estudios más sistemáticos para evaluar el impacto ambiental del radón. Entre tanto, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) recomienda que se ponga remedio cuando el nivel de radiactividad por radón exceda los 4 picocuries (pCi) por litro de aire. (Un curie corresponde a 3.70×10^{10} desintegraciones del núcleo radiactivo por segundo; un picocurie es un trillonésimo de curie, o 3.70×10^{-2} desintegraciones por segundo.)

La vida media se definió en la sección 13.3. Recuerde que la desintegración radiactiva sigue una cinética de primer orden.

Ejemplo 17.3 La vida media del radón-222 es de 3.8 días. Si se parte de 1.0 g de Rn-222, ¿cuánto radón quedará después de 10 vidas medias?

Razonamiento y solución La fracción del isótopo que queda después de n vidas medias se representa como $(\frac{1}{2})^n$. Para $n = 10$, se escribe

$$\text{cantidad de Rn-222 remanante} = 1.0\text{ g} \times (\tfrac{1}{2})^{10}$$
$$= 9.8 \times 10^{-4}\text{ g}$$

Ejercicio La concentración de radón-222 en el sótano de una casa es de 1.8×10^{-6} moles/L. Suponga que el aire permanece estático y calcule la concentración de radón después de 2.4 días.

Dióxido y monóxido de carbono

Tanto el dióxido de carbono (CO_2) como el monóxido de carbono (CO) son productos de combustión. El CO_2 se forma cuando la combustión se hace en presencia de un exceso de oxígeno; cuando éste se encuentra en cantidades restringidas se forman CO y CO_2. Las fuentes domésticas de estos gases son las estufas de gas, de leña, los calefactores, el humo del tabaco, la respiración humana y los gases que salen del escape de los automóviles (en los garages). El dióxido de carbono no es un gas tóxico, pero tiene un efecto asfixiante (véase La química en acción de la página 480). La concentración de CO_2 en los edificios mal ventilados puede llegar a ser de 2 000 ppm en volumen (en comparación con 3 ppm en el exterior). Las personas que trabajan en rascacielos y otros espacios cerrados están expuestas a concentraciones elevadas de CO_2, se fatigan con mayor facilidad y tienen dificultad para concentrarse. La solución para la contaminación por CO_2 es la ventilación adecuada.

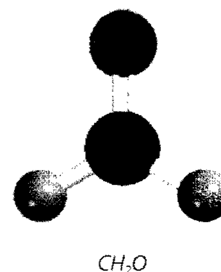
El CO es también un gas incoloro e inodoro, pero a diferencia del CO_2, es muy venenoso. Su toxicidad radica en su alta capacidad de unirse a la hemoglobina, el trans-

portador de oxígeno en la sangre. Tanto el O_2 como el CO se unen al ion Fe(II) de la hemoglobina, pero ésta tiene una afinidad 200 veces mayor por el CO que por el O_2 (véase el capítulo 25). Las moléculas de hemoglobina que se encuentran unidas al CO (moléculas de carboxihemoglobina) no pueden transportar el oxígeno necesario para los procesos metabólicos. Con una pequeña cantidad de CO que se inhale se produce letargo y dolor de cabeza, y puede ocurrir la muerte cuando la mitad de las moléculas de hemoglobina forman un complejo con el CO. La mejor respuesta al dar los primeros auxilios en el envenenamiento por CO es trasladar de inmediato a la víctima a una zona con abundante oxígeno o resucitarla con respiración de boca a boca.

La concentración de carboxihemoglobina en la sangre de los fumadores regulares es dos a cinco veces más alta que la de los no fumadores.

Formaldehído

El formaldehído (HCHO) es un líquido de olor bastante desagradable que se emplea para preservar muestras de laboratorio. Las resinas de formaldehído se utilizan en la industria como agentes enlazantes en los materiales utilizados en la construcción y en la manufactura de mobiliario, como la madera contrachapada y el tablón. También se utilizan espumas aislantes hechas de urea y formaldehído para llenar huecos en las paredes. Las resinas y las espumas se degradan lentamente y liberan formaldehído libre, sobre todo en condiciones de acidez y humedad. A bajas concentraciones, el formaldehído causa adormecimiento, náusea, dolor de cabeza y otros malestares respiratorios. Las pruebas de laboratorio muestran que respirar concentraciones altas de formaldehído puede inducir cáncer en los animales, pero no está bien documentado que esto también suceda en los humanos. Los niveles permitidos (inofensivos) de formaldehído en el aire interior se han establecido en 0.1 ppm en volumen.



CH_2O

Dado que el formaldehído es un agente reductor, se han fabricado dispositivos para eliminarlo por medio de una reacción redox. El aire de los espacios cerrados se hace circular a través de un purificador de aire que contiene un oxidante, como el Al_2O_3/$KMnO_4$, que convierte el formaldehído en ácido fórmico (HCOOH), que es menos volátil y menos nocivo. La ventilación adecuada es la mejor manera para eliminar el formaldehído. Sin embargo, se debe tener la precaución de no eliminar demasiado rápido el aire de la habitación sin remplazarlo, ya que una presión reducida provoca que las resinas de formaldehído se descompongan más rápido y, en consecuencia, se libera *más* formaldehído.

Resumen de hechos y conceptos

1. La atmósfera de la Tierra está formada principalmente de nitrógeno y oxígeno, más una cantidad mínima de otros gases. En los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera también influyen la radiación solar, las erupciones volcánicas y la actividad humana.
2. El bombardeo de moléculas y átomos por las partículas solares produce las auroras en las regiones externas de la atmósfera. El resplandor de los transbordadores espaciales es causado por la excitación de las moléculas adsorbidas en la superficie del transbordador.
3. El ozono de la estratosfera absorbe la nociva radiación UV que abarca un intervalo de 200 a 300 nm y en esta forma protege la vida en la Tierra. Durante muchos años, los compuestos de clorofluorocarbono han destruido la capa de ozono.
4. Las erupciones volcánicas pueden contaminar el aire, disminuir el ozono de la estratosfera y alterar el clima.
5. El dióxido de carbono tiene la capacidad de absorber la radiación infrarroja, lo cual le permite atrapar parte del calor que emana de la Tierra y calentar su superficie. Otros gases como los CFC y el metano también contribuyen al calentamiento del planeta.
6. El dióxido de azufre y, en menor grado, los óxidos de nitrógeno que se generan por la quema de combustibles fósiles y los procesos de tostado de los sulfuros metálicos, ocasionan la lluvia ácida.

7. El esmog fotoquímico es producido por la reacción fotoquímica de los gases que emanan de los vehículos en presencia de la luz del Sol. Ésta es una reacción compleja en la que participan los óxidos de nitrógeno, el ozono y los hidrocarburos.
8. La contaminación del aire de los interiores (o contaminación doméstica) es causada por el radón, un gas radiactivo que se forma por la desintegración del uranio; el monóxido y el dióxido de carbono, que son productos de combustión; y el formaldehído, una sustancia orgánica volátil que se libera de las resinas utilizadas en los materiales de construcción.

Palabras clave

Efecto invernadero, p. 713
Esmog fotoquímico, p. 722
Estratosfera, p. 703
Fijación de nitrógeno, p. 702
Ionosfera, p. 703
Mesosfera, p. 703
Termosfera, p. 703
Troposfera, p. 703

Preguntas y problemas

La atmósfera terrestre

Preguntas de repaso

17.1 Describa las regiones de la atmósfera de la Tierra.
17.2 Haga un bosquejo de los principales procesos de los ciclos del nitrógeno y del oxígeno.
17.3 Explique por qué los aviones supersónicos deben volar a gran altura (en la estratosfera) para funcionar al máximo.
17.4 La atmósfera de Júpiter está formada en gran parte por hidrógeno (90%) y helio (9%). ¿Qué diferencia existe entre esta mezcla de gases y la que compone la atmósfera terrestre? ¿Qué hace distinta su composición?

Problemas

17.5 De acuerdo con la tabla 17.1, calcule la fracción molar de CO_2 y su concentración en partes por millón en volumen.
17.6 Calcule la presión parcial de CO_2 (en atm) en el aire seco cuando la presión atmosférica es de 754 mm de Hg.
17.7 Describa los procesos que causan el calentamiento de la estratosfera.
17.8 Calcule la masa total (en kilogramos) del nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono gaseosos en la atmósfera. (*Sugerencia*: véase el problema 5.92 y la tabla 17.1. Utilice el valor de 29.0 g/mol para la masa molar del aire.)

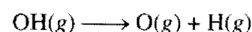
Los fenómenos en las capas externas de la atmósfera

Preguntas de repaso

17.9 ¿Qué procesos originan la aurora boreal y la aurora austral?
17.10 ¿Por qué los astronautas no pueden liberar átomos de oxígeno para probar el mecanismo responsable del resplandor del transbordador?

Problemas

17.11 Se supone que el radical OH (una especie muy reactiva con un electrón no apareado) participa en algunos procesos atmosféricos. La tabla 9.4 indica que la energía del enlace oxígeno-hidrógeno en el OH es de 460 kJ /mol. ¿Cuál es la máxima longitud de la onda de radiación (en nm) que puede dar lugar a la siguiente reacción?



$$OH(g) \longrightarrow O(g) + H(g)$$

17.12 El color verde que se observa en la aurora boreal se debe a la emisión de un fotón por un átomo de oxígeno excitado en sus electrones a 558 nm. Calcule la diferencia de energía entre los dos niveles implicados en el proceso de emisión.

Disminución del ozono en la estratosfera

Preguntas de repaso

17.13 Describa de manera breve la absorción de la radiación solar en la estratosfera por las moléculas de O_2 y O_3.
17.14 Explique los procesos que originan el calentamiento en la estratosfera.
17.15 Enumere las propiedades de los CFC y mencione cuatro usos importantes de estos compuestos.
17.16 ¿Cómo destruyen los CFC y los óxidos de nitrógeno la capa de ozono de la estratosfera?
17.17 ¿Cuál es la causa de los agujeros de ozono en los polos?
17.18 ¿Cómo contribuyen las erupciones volcánicas a la destrucción de ozono en la estratosfera?
17.19 Describa algunas formas de frenar la destrucción del ozono en la estratosfera.
17.20 Analice la efectividad de algunos de los sustitutos de los CFC.

Problemas

17.21 Dado que la cantidad de ozono en la estratosfera equivale a una capa de 3.0 mm de espesor a TPE en la Tierra, calcule el número de moléculas de ozono en la estratosfera y su masa en kilogramos. (*Sugerencia*: el radio de la Tierra es de 6 371 km y el área de superficie de una esfera es $4\pi r^2$, donde *r* es el radio.)

17.22 A partir de la respuesta del problema 17.21, suponga que el nivel de ozono en la estratosfera ya se ha reducido en 6.0% y calcule cuántos kilogramos de ozono tendrían que producirse a diario para restablecer el ozono a su nivel original en 100 años. Si el ozono se forma según el proceso $3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$, ¿cuántos kilojoules de energía serán requeridos?

17.23 El freón 11 y el freón 12 se forman por la reacción de tetracloruro de carbono (CCl_4) con fluoruro de hidrógeno. Escriba las ecuaciones de estas reacciones.

17.24 ¿Por qué los CFC no se descomponen por la radiación UV en la troposfera?

17.25 Las energías de enlace promedio de los enlaces de C—Cl y C—F son 340 kJ/mol y 485 kJ/mol, respectivamente. Con esta información, explique por qué el enlace C—Cl de una molécula de CFC se rompe sobre todo por la radiación solar de 250 nm.

17.26 Al igual que los CFC, algunos compuestos de bromo, como el CF_3Br, también participan en la destrucción del ozono por un mecanismo similar a partir de un átomo de Br:



$$CF_3Br \longrightarrow CF_3 + Br$$

Dado que la energía de enlace promedio de C—Br es 276 kJ/mol, estime la longitud de onda más larga necesaria para romper el enlace. ¿Este compuesto se degradará sólo en la troposfera o también en la estratosfera?

17.27 Dibuje las estructuras de Lewis del nitrato de cloro ($ClONO_2$) y monóxido de cloro (ClO).

17.28 Dibuje las estructuras de Lewis del HCFC-123 (CF_3CHCl_2) y CF_3CFH_2.

Los volcanes

Preguntas de repaso

17.29 ¿Qué efectos tienen las erupciones volcánicas en el clima?

17.30 Clasifique la reacción entre el H_2S y el SO_2 que lleva a formar azufre en la región de una erupción volcánica.

El efecto invernadero

Preguntas de repaso

17.31 ¿Qué es el efecto invernadero? ¿Cuál es el criterio para que un gas se clasifique como gas de invernadero?

17.32 ¿Por qué se pone más énfasis en la función del dióxido de carbono en el efecto invernadero que en el agua?

17.33 Describa tres actividades humanas que generen dióxido de carbono. Mencione dos de los principales mecanismos para captar dióxido de carbono.

17.34 La deforestación contribuye al efecto invernadero de dos maneras. ¿Cuáles son?

17.35 ¿De qué manera un aumento en la población del mundo incrementaría el efecto de invernadero?

17.36 ¿El ozono es un gas de invernadero? Si es así, dibuje tres formas en que pudiera vibrar una molécula de ozono.

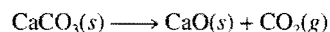
17.37 ¿Qué efectos tienen los CFC y sus sustitutos en la temperatura de la Tierra?

17.38 ¿Por qué los CFC son gases de invernadero más eficaces que el metano y el dióxido de carbono?

Problemas

17.39 La producción anual de sulfuro de zinc (ZnS) es de 4.0×10^4 toneladas. Estime el número de toneladas de SO_2 producidas al tostar este sulfuro para extraer el zinc metálico.

17.40 El óxido de calcio (CaO) o cal viva se emplea en la manufactura de acero, de cemento y en el control de la contaminación. Se prepara por descomposición térmica del carbonato de calcio:



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Calcule la cantidad anual de CO_2 (en kilogramos) liberado a la atmósfera si la producción anual de CaO en Estados Unidos es de 1.7×10^{10} kg.

17.41 La capacidad calorífica molar de una molécula diatómica es de 29.1 J/K · mol. Suponga que la atmósfera sólo contiene gas nitrógeno y no hay pérdida de calor, y calcule el suministro total de calor (en kilojoules) si la atmósfera se calienta más de 3°C durante los próximos 50 años. Dado que hay 1.8×10^{20} moles de moléculas diatómicas presentes, ¿cuántos kilogramos de hielo (de los polos Norte y Sur) fundirá esta cantidad de calor a 0°C? (El calor molar de fusión del hielo es de 6.01 kJ/mol.)

17.42 Como se mencionó en este capítulo, al rociar la estratosfera con hidrocarburos, como etano y propano, se deberían eliminar los átomos de Cl. ¿Qué desventaja tendría este procedimiento si se utilizara en gran escala por un periodo prolongado?

La lluvia ácida

Preguntas de repaso

17.43 Indique qué gas es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida.

17.44 Mencione tres efectos perjudiciales de la lluvia ácida.

17.45 Haga un breve análisis de los dos procesos industriales que causan la lluvia ácida.

17.46 Analice las distintas estrategias que se siguen para frenar la lluvia ácida.

17.47 El agua y el dióxido de azufre son moléculas polares y tienen una geometría muy parecida. ¿Por qué el SO_2 no se considera como el principal gas de invernadero?

17.48 Describa la eliminación de SO_2 por CaO (para formar $CaSO_3$) en función de una reacción ácido-base de Lewis.

Problemas

17.49 Una planta generadora de electricidad quema al año 3.1×10^7 kg de carbón que contiene 2.4% de azufre en masa. Calcule el volumen de SO_2 emitido a TPE.

17.50 La concentración de SO_2 en cierta región de la troposfera es de 0.16 ppm en volumen. El gas se disuelve en el agua de lluvia según la reacción:



$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$$

Dado que la constante de equilibrio de esta reacción es 1.3×10^{-2}, calcule el pH del agua de lluvia. Suponga que la reacción no afecta la presión parcial de SO_2.

El esmog fotoquímico

Preguntas de repaso

17.51 ¿Qué es el esmog fotoquímico? Enumere los factores que favorecen su producción.

17.52 ¿Cuáles son los contaminantes primarios y secundarios?

17.53 Identifique el gas responsable del color café del esmog fotoquímico.

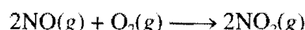
17.54 Los límites permitidos (inocuos) de ozono y monóxido de carbono son de 120 pp mil millones en volumen y 9 ppm en volumen, respectivamente. ¿Por qué el ozono tiene un límite más bajo?

17.55 Sugiera algunas de las estrategias para reducir la formación del esmog fotoquímico.

17.56 ¿En qué región de la atmósfera es benéfico el ozono? ¿En qué región es perjudicial?

Problemas

17.57 Suponga que la reacción donde se forma dióxido de nitrógeno:



$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

es una reacción elemental. *a*) Escriba la ley de velocidad de esta reacción. *b*) Una muestra de aire a cierta temperatura está contaminada con 2.0 ppm en volumen de NO. En estas condiciones, ¿es posible simplificar la ley de la velocidad? En caso afirmativo, escriba la ley de la velocidad simplificada. *c*) Se ha estimado que la vida media de la reacción en las condiciones descritas en el inciso *b*) es de 6.4×10^3 min. ¿Cuál sería la vida media si la concentración inicial de NO fuera de 10 ppm?

17.58 La descomposición en fase gaseosa del nitrato de peroxiacetilo (PAN) obedece a una cinética de primer orden:



$$CH_3COOONO_2 \longrightarrow CH_3COOO + NO_2$$

con una constante de velocidad de 4.9×10^{-4} s^{-1}. Calcule la velocidad de descomposición en *M*/s si la concentración de PAN es 0.55 ppm en volumen. Suponga condiciones de TPE.

17.59 Durante un día contaminado en una cierta ciudad, la concentración de ozono fue de 0.42 ppm en volumen. Calcule la presión parcial de ozono (en atm) y el número de moléculas de ozono por litro de aire si la temperatura y la presión fueron de 20.0°C y 748 mmHg, respectivamente.

17.60 ¿Cuáles de las condiciones siguientes son más propicias para que se forme el esmog fotoquímico? *a*) Al mediodía de junio en el desierto de Gobi, *b*) a la 1 p.m. en julio en la ciudad de Nueva York, *c*) al mediodía de enero en Boston. Explique su elección.

Contaminación doméstica

Preguntas de repaso

17.61 Enumere los principales contaminantes de los espacios interiores e indique su origen.

17.62 ¿Cuál es la mejor estrategia para disminuir la contaminación doméstica?

17.63 ¿Por qué es peligroso dejar encendido un automóvil en un sitio con mala ventilación, como el *garage*?

17.64 Describa las propiedades que hacen al radón un contaminante interior. ¿El radón sería más peligroso si el isótopo ^{222}Rn tuviera una vida media más larga?

Problemas

17.65 Una concentración de 8.00×10^2 ppm en volumen de CO se considera letal para el ser humano. Calcule la masa mínima de CO en gramos que sería letal en un cuarto cerrado de 17.6 m de largo, 8.80 m de ancho y 2.64 m de altura. Suponga que la temperatura y presión son 20.0°C y 756 mmHg, respectivamente.

17.66 Un volumen de 5.0 litros de aire contaminado a 18.0°C y 747 mmHg se pasa a través de agua de cal apagada [una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2$], de tal forma que todo el dióxido de carbono presente se precipita como $CaCO_3$ cuya masa es de 0.026 g. Calcule el porcentaje en volumen de CO_2 en la muestra de aire.

Problemas complementarios

17.67 Describa brevemente los efectos nocivos de las siguientes sustancias: O_3, SO_2, NO_2, CO, $CH_3COOONO_2$ (PAN), Rn.

17.68 La constante de equilibrio (K_P) de la reacción



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

es 4.0×10^{-31} a 25°C y 2.6×10^{-6} a 1 100°C, que es la temperatura de un motor de automóvil en marcha. ¿Ésta es una reacción endotérmica o exotérmica?

17.69 Como se mencionó en este capítulo, el monóxido de carbono tiene una afinidad mucho mayor por la hemoglobina que el oxígeno. *a*) Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) del siguiente proceso:



$$CO(g) + HbO_2(ac) \rightleftharpoons O_2(g) + HbCO(ac)$$

donde HbO_2 y HbCO representan a la hemoglobina oxigenada y la carboxihemoglobina, respectivamente. *b*) La composición de una bocanada de aire inhalada por una persona que fuma un cigarro es de 1.9×10^{-6} mol/L de CO y 8.6×10^{-3} mol/L de O_2. Calcule la relación entre [HbCO] y [HbO_2], dado que K_c es 212 a 37°C.

17.70 En lugar de rastrear el dióxido de carbono, sugiera otro gas que pudieran estudiar los científicos para fundamentar que la concentración de CO_2 va en aumento constante en la atmósfera.

17.71 En 1991 se descubrió que el óxido nitroso (N_2O) es un producto en la síntesis del nylon. Este compuesto se libera en la atmósfera y contribuye tanto a la disminución del ozono de la estratosfera como al efecto invernadero. *a*) Escriba las ecuaciones que representen las reacciones entre el N_2O

y los átomos de oxígeno en la estratosfera que producen óxido nítrico, el cual se oxida por el ozono para formar dióxido de nitrógeno. *b*) ¿El N_2O es un gas de invernadero más eficaz que el dióxido de carbono? Explique su respuesta. *c*) Uno de los intermediarios en la manufactura del nylon es el ácido adípico [HOOC(CH_2)$_4$ COOH]. Cada año se consumen alrededor de 2.2×10^9 kg de este ácido. Se calcula que por cada mol de ácido adípico producido se genera 1 mol de N_2O. ¿Cuál es el número máximo de moles de O_3 que se pueden destruir al año con este proceso?

17.72 Un vaso de agua que tiene un pH inicial de 7.0 se expone al aire seco a nivel del mar a 20°C. Calcule el pH del agua cuando se alcanza el equilibrio entre el CO_2 atmosférico y el CO_2 disuelto en el agua, dado que la constante de la ley de Henry del CO_2 a 20°C es 0.032 mol/L · atm. (*Sugerencia:* suponga que no se pierde agua por evaporación y utilice la tabla 17.1 para calcular la presión parcial de CO_2.) El pH calculado deberá estar muy cercano al pH del agua de lluvia.

17.73 Un sótano de 14 m por 10 m por 3.0 m tiene un elevado contenido de radón. El día que el sótano se selló para que no hubiera intercambio de aire, la presión parcial de ^{222}Rn fue de 1.2×10^{-6} mm de Hg. Calcule el número de isótopos de ^{222}Rn($t\frac{1}{2}$ = 3.8 d) al principio y 31 días después. Suponga condiciones de TPE.

17.74 El ozono de la troposfera se forma en los siguientes pasos:



$$NO_2 \longrightarrow NO + O \quad (1)$$

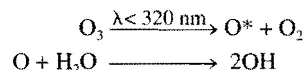


$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \quad (2)$$

El primer paso se inicia con la absorción de luz visible (el NO_2 es un gas café). Calcule la longitud de onda más larga necesaria para el paso 1) a 25°C [*Sugerencia*: primero calcule el ΔH y posteriormente el ΔE para la reacción 1). Después, determine la longitud de onda para la descomposición del NO_2 a partir de ΔE.]



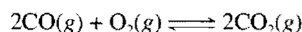
17.75 Aunque el radical hidroxilo (OH) se encuentra sólo en cantidades mínimas en la troposfera, su acción es determinante en la composición química de la troposfera porque es un agente oxidante fuerte y puede reaccionar con muchos contaminantes y con algunos sustitutos de los CFC (véase la página 711). El radical hidroxilo se forma por las siguientes reacciones:



$$O_3 \xrightarrow{\lambda < 320\text{ nm}} O^* + O_2$$
$$O + H_2O \longrightarrow 2OH$$

donde O* representa un átomo excitado en sus electrones. *a*) Explique por qué la concentración de OH es muy baja aun cuando las concentraciones de O_3 y H_2O en la troposfera son grandes. *b*) ¿Qué propiedad hace al OH un agente oxidante fuerte? *c*) La reacción entre el OH y el NO_2 contribuye a la lluvia ácida. Escriba la ecuación de este proceso. *d*) El radical hidroxilo puede oxidar el SO_2 a H_2SO_4. En el primer paso se forma la especie neutra HSO_3, que después reacciona con O_2 y H_2O para formar H_2SO_4 y el radical hidroperoxilo (HO_2). Escriba las ecuaciones de estos procesos.

17.76 La constante de equilibrio (K_p) de la reacción:



$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

es 1.4×10^{90} a 25°C. Dada la magnitud de esta constante, ¿por qué no se convierte todo el CO en CO_2 en la troposfera?

17.77 Se encontró a una persona muerta por envenenamiento con monóxido de carbono en una cabina bien aislada. Las investigaciones mostraron que había utilizado un cubo ennegrecido para calentar agua en un quemador de gas butano. El quemador funcionaba adecuadamente y no tenía fugas. Explique, con una ecuación apropiada, la causa de su muerte.

17.78 El nivel de dióxido de carbono en la atmósfera actual se compara a menudo con el de la época preindustrial. Explique por qué los científicos analizan los anillos de los árboles y el aire atrapado en el hielo polar para llegar a esta conclusión.

17.79 ¿Qué es lo paradójico de la siguiente caricatura?

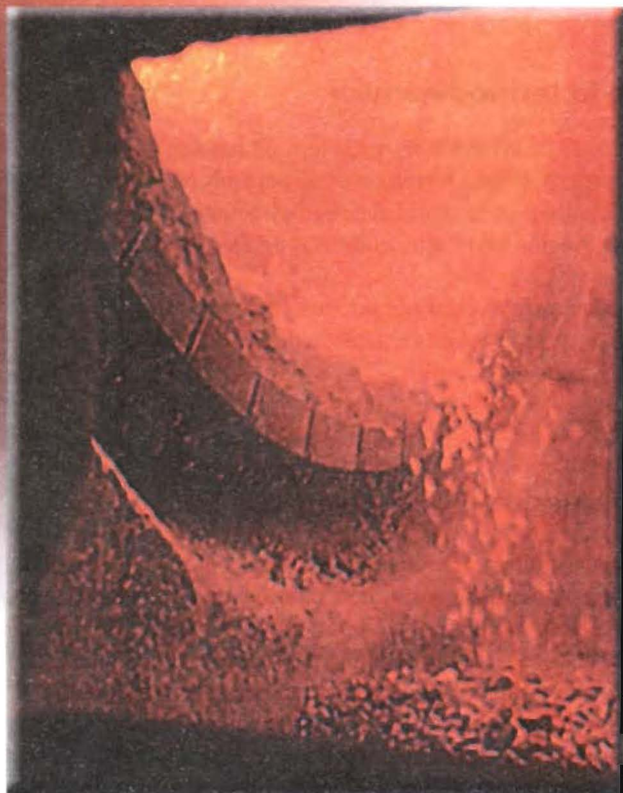
17.80 Calcule la entalpía de formación estándar (ΔH_f°) del ClO a partir de las siguientes energías de disociación de enlace: Cl_2: 242.7 kJ/mol; O_2: 498.7 kJ/mol; ClO: 206 kJ/mol.

Respuestas a los ejercicios

17.1 1.12×10^3 nm. **17.2** H_2O. **17.3** 1.2×10^{-6} mol/L.

CAPÍTULO 18

Entropía, energía libre y equilibrio



Producción de cal viva (CaO) a partir de piedra caliza ($CaCO_3$), en un horno rotatorio.

Introducción

La termodinámica es una amplia disciplina científica, y de grandes alcances, que tiene relación con la interconversión del calor y otras formas de energía. La termodinámica permite utilizar la información obtenida en los experimentos de un sistema para llegar a conclusiones sobre otros aspectos del mismo sistema, sin tener que hacer más experimentos. Por ejemplo, en el capítulo 6 se estudió que es posible calcular el calor de reacción a partir de las entalpías estándar de formación de las moléculas de los reactivos y de los productos. En este capítulo se presenta la segunda ley de la termodinámica y la función energía libre de Gibbs. También se analiza la relación entre la energía libre de Gibbs y el equilibrio químico.

18.1 Las tres leyes de la termodinámica

En el capítulo 6 se estudió la primera de las tres leyes de la termodinámica que establece que la energía puede interconvertirse de una forma en otra, pero no puede crearse ni destruirse. Una medida de estos cambios es la cantidad de calor liberado o absorbido por un sistema durante un proceso a presión constante, que los químicos definen como un cambio en la entalpía (ΔH).

La segunda ley de la termodinámica explica por qué los procesos químicos se ven favorecidos en una dirección. La tercera ley es una extensión de la segunda y se estudiará brevemente en la sección 18.3.

18.2 Los procesos espontáneos y la entropía

Uno de los principales objetivos al estudiar termodinámica, al menos por lo que respecta a los químicos, es poder predecir si ocurrirá alguna reacción cuando se mezclen los reactivos en condiciones especiales (por ejemplo, a cierta temperatura, presión y concentración). Conocer esto es importante para una persona que se dedica a la síntesis de compuestos en un laboratorio de investigación o a la manufactura de productos químicos a nivel industrial; también resulta útil para entender los complicados procesos biológicos de una célula. Una reacción que *sí* ocurre en determinadas condiciones se llama *reacción espontánea*. Si no ocurre en esas condiciones, se dice que no es espontánea. Todos los días se observan procesos físicos y químicos espontáneos, entre los que se incluyen muchos de los siguientes ejemplos:

Una reacción espontánea no significa, necesariamente, que es una reacción instantánea.

- Una cascada de agua cae pero nunca sube espontáneamente.
- Un terrón de azúcar se disuelve en forma espontánea en una taza de café, pero el azúcar disuelto nunca reaparece espontáneamente en su forma original.
- El agua se congela de modo espontáneo abajo de 0°C y el hielo se funde espontáneamente por arriba de 0°C (a 1 atm).
- El calor fluye de un objeto más caliente a otro más frío, pero el proceso inverso nunca ocurre espontáneamente.
- La expansión de un gas en un recipiente al vacío es un proceso espontáneo [figura 18.1*a*)]. El proceso inverso, es decir, la reunión de todas las moléculas dentro de un recipiente no es espontáneo [figura 18.1*b*)].
- Un trozo de sodio metálico reacciona de manera violenta con agua para formar hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso no reacciona con el hidróxido de sodio para formar agua y sodio.
- El hierro expuesto al agua y al oxígeno forma herrumbre, pero ésta nunca vuelve espontáneamente a convertirse en hierro.



Un proceso espontáneo y un proceso no espontáneo.

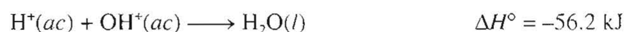
Estos ejemplos y muchos otros muestran que los procesos que ocurren en forma espontánea en una dirección no necesariamente ocurren en la dirección opuesta bajo las mismas condiciones.

Si se supone que los procesos espontáneos ocurren para disminuir la energía de un sistema, es posible explicar por qué una pelota rueda hacia abajo de una colina y los resortes de un reloj se desenrollan. De manera semejante, un gran número de reacciones exotérmicas son espontáneas. Un ejemplo es la combustión del metano:



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -890.4\ \text{kJ}$$

Otro ejemplo es la reacción de neutralización ácido-base:



$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -56.2\ \text{kJ}$$

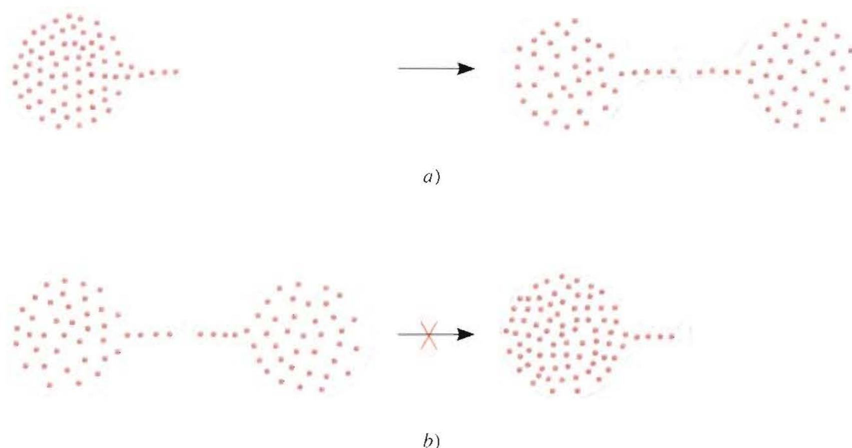


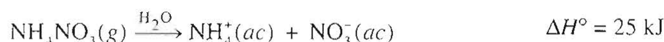
FIGURA 18.1 *a) La expansión de un gas en el vacío es espontánea. b) La contracción de un gas en un recipiente no es espontánea.*

Pero considere una transición de fase sólida a líquida del tipo



$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = 6.01 \text{ kJ}$$

En este caso, falla la suposición de que los procesos espontáneos siempre disminuyen la energía del sistema. Por experiencia, se sabe que el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C a pesar de que el proceso es endotérmico. Otro ejemplo que contradice dicha suposición es la disociación del nitrato de amonio en agua:



$$NH_4NO_3(g) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac) \qquad \Delta H° = 25 \text{ kJ}$$

Este proceso es espontáneo, aunque también es endotérmico. La descomposición del óxido de mercurio(II) es una reacción endotérmica que no es espontánea a temperatura ambiente, pero que se vuelve espontánea cuando se eleva la temperatura:



$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = 90.7 \text{ kJ}$$



Cuando el HgO se calienta, se descompone para formar Hg y O_2.

Al estudiar los ejemplos mencionados y muchos casos más, se llega a la siguiente conclusión: el carácter exotérmico favorece la espontaneidad de una reacción, pero no la garantiza. Es posible que una reacción endotérmica sea espontánea, así como es posible que una reacción exotérmica no lo sea. En otras palabras, no se puede predecir si una reacción ocurrirá de manera espontánea si se consideran sólo los cambios de energía del sistema. Para hacer este tipo de predicciones es necesario buscar otra cantidad termodinámica. Esta cantidad es la *entropía*.

Entropía

Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario conocer dos cosas respecto del sistema. Una es el cambio en la entalpía, que es equivalente al ΔE para la mayoría de los procesos. La otra es la ***entropía (S)***, que es *una medida de la aleatoriedad o del desorden de un sistema*. A medida que aumenta el desorden de un sistema, mayor será su entropía. Por el contrario, cuanto mayor sea el orden de un sistema, menor será su entropía. Una manera de ejemplificar el orden y el desorden es con una baraja de cartas. Una baraja nueva está ordenada en una forma específica (las cartas están del as al rey y las figuras van de espadas a corazones, a diamantes y a bastos). Una vez que se barajan las cartas, se desordenan tanto en la secuencia numérica como en la de las figuras. Es posible, pero extremadamente improbable, que después de barajar las cartas se restablezca el

orden original. Hay muchas formas en que las cartas pueden estar desordenadas, pero sólo hay una para ordenarlas de acuerdo con la definición presentada.

En el caso de cualquier sustancia, las partículas en el estado sólido están más ordenadas que las del estado líquido y éstas, a su vez, están más ordenadas que las del estado gaseoso. Por tanto, para la *misma* cantidad molar de una sustancia, se sabe que

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$

En otras palabras, la entropía describe el grado en que los átomos, las moléculas o los iones se distribuyen en forma desordenada en una determinada región del espacio.

Una forma de conceptualizar el orden y el desorden es en términos de la probabilidad. Un acontecimiento probable es aquel que puede ocurrir en diversas formas, y uno improbable es el que sólo puede suceder en una o en pocas formas. Por ejemplo, con referencia a la figura 18.1*a*), suponga que inicialmente se tiene sólo una molécula en el recipiente de la izquierda. Debido a que los dos recipientes tienen volúmenes iguales, la probabilidad de encontrar la molécula en uno u otro recipiente una vez abierta la llave es $\frac{1}{2}$. Si en un principio el número de moléculas presentes es de dos, la probabilidad de encontrar ambas moléculas en el *mismo* recipiente se convierte en $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$, o $\frac{1}{4}$. Ahora bien, $\frac{1}{4}$ es una cantidad apreciable, de modo que no sería sorprendente encontrar ambas moléculas en el mismo recipiente después de abrir la llave. Sin embargo, no es difícil ver que a medida que aumenta el número de moléculas, la probabilidad (*P*) de encontrar todas las moléculas en el *mismo* recipiente se hace cada vez menor:

$$P = \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \cdots$$
$$= \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

donde N es el número total de moléculas presentes. Si $N = 100$, se tiene

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^{100} = 8 \times 10^{-31}$$

Si N es del orden de 6×10^{23}, el número de moléculas en 1 mol de un gas, la probabilidad se convierte en $(\frac{1}{2})^{6 \times 10^{23}}$, que es un número tan pequeño que, para propósitos prácticos, se considera como cero. Con base en las consideraciones de probabilidad, se espera que el gas llene ambos recipientes espontáneamente. Con el mismo argumento, se entiende ahora por qué la situación descrita en la figura 18.1*b*) no es espontánea, ya que representa algo muy improbable. Para resumir este análisis: un estado ordenado tiene una baja probabilidad de ocurrir y una entropía pequeña, en tanto que un estado desordenado tiene una alta probabilidad de ocurrir y una entropía grande.

Como se verá más adelante, es posible determinar la entropía *absoluta* de una sustancia, lo que no se logra con la energía o la entalpía. La *entropía estándar* es la entropía absoluta de una sustancia a 1 atm y 25°C. Éste es el valor que se suele utilizar en los cálculos. (Recuerde que el estado estándar se refiere sólo a 1 atm. La razón para especificar 25°C es porque muchos procesos se llevan a cabo a temperatura ambiente.) En la tabla 18.1 se indican los valores de entropía estándar de algunos elementos y compuestos; en el apéndice 3 se proporciona una lista más extensa. Las unidades de la entropía son J/K o J/K · mol para 1 mol de sustancia. En este libro se utilizarán joules en lugar de kilojoules debido a que los valores de entropía son, por lo general, muy pequeños. Tanto las entropías de los elementos como las de los compuestos son positivas (es decir, $S° > 0$). Por el contrario, las entalpías estándar de formación (ΔH_f°) para los elementos en su forma más estable tienen un valor de cero, pero para los compuestos pueden ser positivas o negativas.

Tabla 18.1 Valores de entropía estándar ($S°$) de algunas sustancias a 25°C

Sustancia	$S°$ (J/K · mol)
$H_2O(l)$	69.9
$H_2O(g)$	188.7
$Br_2(l)$	152.3
$Br_2(g)$	245.3
$I_2(s)$	116.7
$I_2(g)$	260.6
C(diamante)	2.44
C(grafito)	5.69
He(*g*)	126.1
Ne(*g*)	146.2

En relación con la tabla 18.1 conviene hacer algunas observaciones. El vapor de agua tiene mayor entropía que el agua líquida, porque un mol de agua tiene un volumen mucho menor en el estado líquido que el que tiene en el estado gaseoso. En otras palabras, las moléculas de agua están más ordenadas en el estado líquido porque hay menos espacio que puedan ocupar. De manera semejante, el vapor de bromo tiene mayor entropía que el bromo líquido y el vapor de yodo tiene una entropía mayor que el yodo sólido. De igual manera, la entropía de un mol de una sustancia sólida es menor que la de la sustancia en estado líquido debido a que las moléculas están más ordenadas en el estado sólido. Para sustancias diferentes que se encuentran en la misma fase, la complejidad molecular y la masa molar determinan cuáles tendrán mayores valores de entropía. Por ejemplo, tanto el diamante como el grafito son sólidos, pero el diamante tiene una estructura más ordenada (véase la figura 11.28). Por tanto, el diamante tiene un valor de entropía menor que el grafito. Tanto el neón como el helio son gases monoatómicos, pero el neón tiene un valor de entropía mayor que el helio porque su masa molar es mayor.

Para hacer las comparaciones se supone que la temperatura es la misma.

Al igual que la energía y la entalpía, la entropía es una función de estado. Considere cierto proceso en el cual un sistema cambia de un estado inicial a un estado final. El cambio de entropía para el proceso, ΔS, es

Las funciones de estado son propiedades determinadas por el estado del sistema (véase la sección 6.7).

$$\Delta S = S_f - S_i$$

donde S_f y S_i son las entropías del sistema en los estados final e inicial, respectivamente. Si el resultado del cambio es un aumento en la aleatoriedad o desorden, entonces $S_f > S_i$ o $\Delta S > 0$.

En la figura 18.2 se ilustran varios procesos que conducen a un incremento en la entropía. En cada caso se observa que el sistema cambia de un sistema más ordenado a uno menos ordenado. Es claro que los procesos de fusión y vaporización tienen $\Delta S > 0$. En general, el proceso de disolución conduce a un incremento en la entropía. Cuando un cristal de azúcar se disuelve en agua, la estructura altamente ordenada del sólido y parte de la estructura ordenada del agua se destruyen. Por consiguiente, la disolución tiene un desorden mayor que el soluto y el disolvente puros. Cuando un sólido iónico se disuelve en agua, hay dos contribuciones al incremento de la entropía: el proceso de disolución y la disociación del compuesto en iones:



$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Sin embargo, también debe considerarse la hidratación que hace que las moléculas de agua estén más ordenadas alrededor de los iones. Este proceso *disminuye* la entropía. Para iones pequeños, con carga elevada como Al^{3+} y Fe^{3+}, es posible que la disminución de la entropía debida a la hidratación exceda al incremento de la entropía debido a la mezcla y a la disociación, por lo que el cambio de entropía para el proceso total puede ser negativo. El calentamiento de un sistema también aumenta su entropía. Además del movimiento de traslación (es decir, el movimiento de un punto a otro), las moléculas efectúan movimiento rotacional (figura 18.3) y vibracional (véase la figura 17.13). Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el movimiento molecular. Esto representa un incremento en la aleatoriedad a nivel molecular, que corresponde a un aumento en la entropía.

El siguiente ejemplo se relaciona con los cambios de entropía de un sistema producidos por cambios físicos.

Ejemplo 18.1 **Prediga si el cambio de entropía es mayor o menor que cero para cada uno de los siguientes procesos: *a*) congelamiento del etanol, *b*) evaporación de bromo líquido en un recipiente a temperatura ambiente, *c*) disolución de sacarosa en agua, *d*) enfriamiento de nitrógeno gaseoso de 80°C a 20°C.**

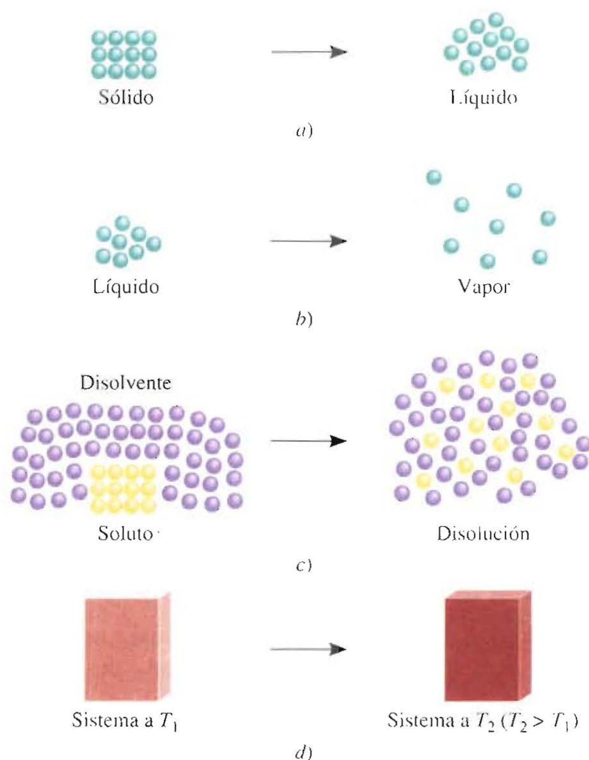


FIGURA 18.2 *Procesos que conducen a un aumento en la entropía del sistema: a) fusión: $S_{líquido} > S_{sólido}$; b) evaporación: $S_{vapor} > S_{líquido}$; c) disolución; d) calentamiento: $S_{T_2} > S_{T_1}$.*

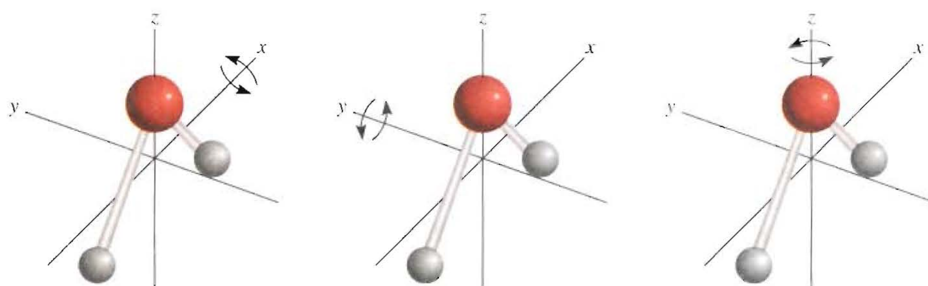


FIGURA 18.3 *Movimiento rotacional de una molécula. Una molécula de agua puede girar en tres formas diferentes alrededor de los ejes x, y y z.*



El bromo es un líquido fumante a temperatura ambiente.

Razonamiento y solución *a*) Ésta es una transición de fase de líquido a sólido. El sistema adquiere un orden mayor, por lo que $\Delta S < 0$.

b) Ésta es una transición de fase de líquido a vapor. El sistema se vuelve más desordenado y $\Delta S > 0$.

c) Invariablemente, una disolución está más desordenada que sus componentes (el soluto y el disolvente). Por tanto, $\Delta S > 0$.

d) El enfriamiento disminuye el movimiento molecular; por tanto, $\Delta S < 0$.

Comentario Observe que todos los valores de ΔS se aplican al sistema.

Ejercicio ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos? *a*) condensación de vapor de agua, *b*) formación de cristales de sacarosa a partir de una disolución sobresaturada, *c*) calentamiento de hidrógeno gaseoso desde 60°C hasta 80°C, *d*) sublimación del hielo seco.

Problema similar: 18.5.

18.3 La segunda ley de la termodinámica

La conexión entre la entropía y la espontaneidad de una reacción queda expresada en la ***segunda ley de la termodinámica:*** *la entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio.* Debido a que el universo está constituido por el sistema y su entorno, el cambio de entropía del universo (ΔS_{univ}) en cualquier proceso es la *suma* de los cambios de entropía del sistema (ΔS_{sist}) y de sus alrededores (ΔS_{alred}). Matemáticamente, la segunda ley de la termodinámica se expresa como sigue:

Con sólo hablar de la entropía, aumenta la entropía del universo.

Para un proceso espontáneo: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0 \qquad (18.1)$$

Para un proceso en equilibrio: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0 \qquad (18.2)$$

Para un proceso espontáneo, la segunda ley establece que ΔS_{univ} debe ser mayor que cero, pero no pone restricciones a los valores de ΔS_{sist} o ΔS_{alred}. Entonces, es posible que ΔS_{sist} o ΔS_{alred} sean negativos, siempre y cuando la suma de estas dos cantidades sea mayor que cero. Para un proceso en equilibrio, ΔS_{univ} es cero. En este caso ΔS_{sist} y ΔS_{alred} deben ser iguales en magnitud, pero de signo contrario. ¿Qué ocurre si para algún proceso se encuentra que ΔS_{univ} es negativo? Esto significa que el proceso no es espontáneo en la dirección descrita. El proceso es espontáneo en la dirección *opuesta.*

Cambios de entropía en el sistema

Para calcular ΔS_{univ}, es necesario conocer tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred}. Aquí se analizará primero ΔS_{sist}. Suponga que el sistema se representa por la siguiente reacción:



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Como en el caso de la entalpía de una reacción [véase la ecuación (6.8)], la ***entropía estándar de una reacción,*** $\Delta S^\circ_{reacción}$, está dada por

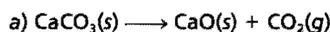
$$\Delta S^\circ_{reacción} = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)] \qquad (18.3)$$

o, en general, utilizando Σ para representar la sumatoria y m y n para los coeficientes estequiométricos de la reacción,

$$\Delta S^\circ_{reacción} = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos}) \qquad (18.4)$$

Se han medido los valores de la entropía estándar de numerosos compuestos, en J/K · mol. Para calcular $\Delta S^\circ_{reacción}$ (que es ΔS_{sist}) se buscan los valores en el apéndice 3 y se procede de acuerdo con el siguiente ejemplo.

Ejemplo 18.2 A partir de los valores de entropía absoluta que se encuentran en el apéndice 3, calcule los cambios de entropía estándar de las siguientes reacciones a 25°C.



a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$



b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$



c) $N_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

Razonamiento y solución A partir de la ecuación (18.4) se calcula ΔS°.

a) $\Delta S^\circ_{reacción} = [S^\circ(CaO) + S^\circ(CO_2)] - [S^\circ(CaCO_3)]$

$= [(1 \text{ mol})(39.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (1 \text{ mol})(213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (1 \text{ mol})(92.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$

$= 160.5 \text{ J/K}$

Así, cuando 1 mol de $CaCO_3$ se descompone para formar 1 mol de CaO y 1 mol de CO_2 gaseoso, hay un incremento de entropía igual a 160.5 J/K.

b) $\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = [2S^\circ(NH_3)] - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$
$= (2\text{ mol})(193\text{ J/K}\cdot\text{mol}) - [(1\text{ mol})(192\text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (3\text{ mol})(131\text{ J/K}\cdot\text{mol})]$
$= -199\text{ J/K}$

Este resultado indica que cuando 1 mol de nitrógeno gaseoso reacciona con 3 moles de hidrógeno gaseoso para formar 2 moles de amoniaco gaseoso, hay una disminución de entropía igual a −199 J/K.

c) $\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = [2S^\circ(HCl)] - [S^\circ(H_2) + S^\circ(Cl_2)]$
$= (2\text{ mol})(187\text{ J/K}\cdot\text{mol}) - [(1\text{ mol})(131\text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (1\text{ mol})(223\text{ J/K}\cdot\text{mol})]$
$= 20\text{ J/K}$

Entonces, la formación de 2 moles de HCl gaseoso a partir de 1 mol de H_2 gaseoso y 1 mol de Cl_2 gaseoso ocasiona un pequeño incremento de entropía igual a 20 J/K.

Problemas similares: 18.11 y 18.12.

Comentario Todos los valores de $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ se aplican al sistema.

Ejercicio Calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$
b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
c) $2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$

Los resultados del ejemplo 18.2 son congruentes con los resultados observados en muchas otras reacciones. Todo esto lleva a establecer las siguientes reglas generales:

Por simplificación, se omite el subíndice reacción.

- Si una reacción produce más moléculas de un gas que las que consume [ejemplo 18.2*a*)], ΔS° es positivo.
- Si el número total de moléculas de gas disminuye [ejemplo 18.2*b*)], ΔS° es negativo.
- Si no hay cambio neto en el número total de moléculas del gas [ejemplo 18.2*c*)], entonces ΔS° puede ser positivo o negativo, pero su valor numérico será relativamente pequeño.

Estas conclusiones tienen sentido, ya que los gases siempre tienen mayor entropía que los líquidos y que los sólidos. Para reacciones que sólo implican líquidos y sólidos, la predicción del signo de ΔS° es más difícil; pero en muchos casos, un aumento en el número de moléculas totales o de los iones del sistema va acompañado de un incremento de entropía.

En el siguiente ejemplo queda claro que si se conoce la naturaleza de los reactivos y productos es posible predecir los cambios de entropía.

Ejemplo 18.3 Prediga si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones.

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$
b) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$

Razonamiento y solución Se siguen las reglas anteriores para determinar los cambios en la entropía.

a) Dos gases se combinan para formar un líquido. Por tanto, ΔS es negativo.
b) Debido a que el sólido se convierte en dos productos gaseosos, ΔS es positivo.
c) Se observa que el número de moles de gas es el mismo en los reactivos y en los productos. Por tanto, no es posible predecir el signo de ΔS, aunque se sabe que este cambio debe ser muy pequeño.

Comentario Todos los cambios de entropía se aplican al sistema.

Problemas similares: 18.13 y 18.14.

Ejercicio Analice cualitativamente el signo del cambio de entropía que se espera para cada uno de los siguientes procesos:

a) $I_2(s) \longrightarrow 2I(g)$
b) $2Zn(s) + O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s)$
c) $H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

Cambios de entropía en los alrededores

A continuación se verá cómo se calcula ΔS_{alred}. Cuando se lleva a cabo un proceso exotérmico en el sistema, el calor transferido a los alrededores aumenta el movimiento de las moléculas de los alrededores. Como consecuencia, hay un aumento en el desorden a nivel molecular y aumenta la entropía de los alrededores. En el caso contrario, un proceso endotérmico sobre el sistema absorbe calor de los alrededores y, por tanto, disminuye la entropía de éstos, porque disminuyen los movimientos moleculares (figura 18.4). Para los procesos a presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_{sist}. Por tanto, el cambio de entropía de los alrededores, ΔS_{alred}, es proporcional a ΔH_{sist}.

$$\Delta S_{\text{alred}} \propto -\Delta H_{\text{sist}}$$

En este caso se utiliza el signo menos porque si el proceso es exotérmico, ΔH_{sist} es negativo y ΔS_{alred} es una cantidad positiva, lo que indica un incremento en la entropía. Por otra parte, para un proceso endotérmico, ΔH_{sist} es positivo y el signo negativo indica que la entropía de los alrededores disminuye.

El cambio de entropía para una determinada cantidad de calor también depende de la temperatura. Si la temperatura de los alrededores es alta, las moléculas tienen bastante energía. Por tanto, la absorción de calor por un proceso exotérmico en el sistema tendrá relativamente poco impacto en los movimientos moleculares, y el conciguiente incremento en la entropía será pequeño. Sin embargo, si la temperatura de los alrededores es baja, entonces la adición de la misma cantidad de calor producirá un incremento más drástico en los movimientos moleculares y, por lo mismo, un mayor incremento en la entropía. Una analogía sería la siguiente: una persona que tose en un restaurante lleno no molestará a mucha gente, pero si esa persona tose en una biblioteca, definitivamente sí molestará. A partir de la relación inversa entre ΔS_{alred} y la temperatura T (en kelvins) —esto es, cuanto mayor es la temperatura menor será ΔS_{alred}, y viceversa— se vuelve a escribir la relación anterior como

$$\Delta S_{\text{alred}} = \frac{-\Delta H_{\text{sist}}}{T} \tag{18.5}$$

Esta ecuación, que se deriva de las leyes de la termodinámica, supone que tanto el sistema como los alrededores están a temperatura *T*.

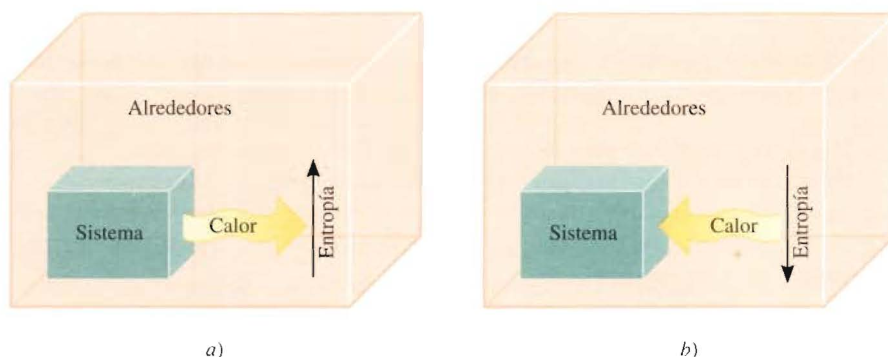
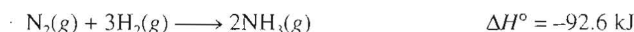


FIGURA 18.4 *a) Un proceso exotérmico transfiere calor desde el sistema hacia los alrededores y el resultado es un aumento en la entropía de los alrededores. b) Un proceso endotérmico absorbe calor de los alrededores y, por tanto, disminuye la entropía de los alrededores.*

Ahora apliquemos el procedimiento para el cálculo de ΔS_{sist} y ΔS_{alred} a la síntesis del amoniaco y veamos si la reacción es espontánea a 25°C:



$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.6 \text{ kJ}$$

A partir del ejemplo 18.2*b*) se tiene que $\Delta S_{\text{sist}} = -199$ J/K, y al sustituir ΔH_{sist} (−92.6 kJ) en la ecuación (18.5), se obtiene

$$\Delta S_{\text{alred}} = \frac{-(-92.6 \times 1\,000) \text{ J}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K}$$

El cambio en la entropía del universo es

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} \\ &= -199 \text{ J/K} + 311 \text{ J/K} \\ &= 112 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Debido a que ΔS_{univ} es positivo, se predice que la reacción es espontánea a 25°C. Es importante recordar que el hecho de que una reacción sea espontánea no significa que ocurrirá a una velocidad observable. La síntesis del amoniaco es, de hecho, muy lenta a temperatura ambiente. La termodinámica indica si una reacción ocurrirá de manera espontánea en ciertas condiciones, pero no indica qué tan rápido se llevará a cabo. Las velocidades de reacción se estudian en cinética química (véase el capítulo 13).

La tercera ley de la termodinámica y la entropía absoluta

Por último, conviene hacer una breve mención de la *tercera ley de la termodinámica*, que se relaciona con la determinación de los valores de la entropía. Hasta ahora se ha relacionado la entropía con el desorden molecular: cuanto mayor sea el desorden o la libertad de movimiento de los átomos o moléculas en un sistema, mayor será la entropía del mismo. La organización con el máximo orden para cualquier sustancia con la libertad mínima para los movimientos atómicos o moleculares es la de una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto (0 K). De donde se sigue, entonces, que la mínima entropía que una sustancia puede alcanzar es la de un cristal perfecto en el cero absoluto. De acuerdo con la ***tercera ley de la termodinámica****, la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto.* A medida que la temperatura aumenta, la libertad de movimiento también se incrementa. Así, la entropía de cualquier sustancia a temperatura superior a 0 K es mayor que cero. Observe que si el cristal es impuro o tiene defectos, su entropía es mayor que cero incluso a 0 K porque no está perfectamente ordenado.

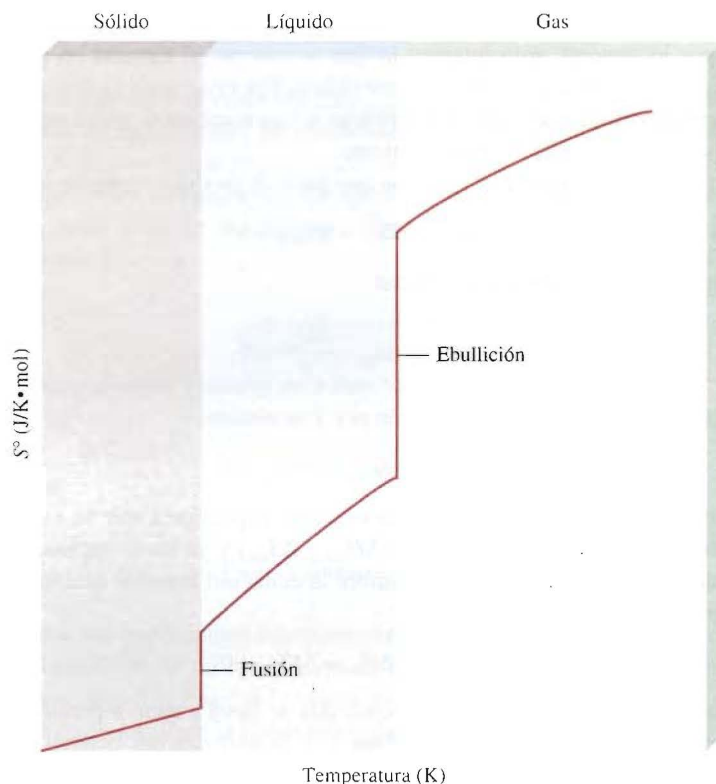


FIGURA 18.5 *Aumento de entropía de una sustancia conforme la temperatura aumenta a partir del cero absoluto.*

El punto importante acerca de la tercera ley de la termodinámica es que permite determinar la entropía *absoluta* de las sustancias. A partir del conocimiento de que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero a 0 K, es posible medir el incremento de entropía de una sustancia cuando se calienta hasta, por ejemplo, 298 K. El cambio de entropía, ΔS, está dado por

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i \\ &= S_f\end{aligned}$$

debido a que S_i es cero. Entonces, la entropía de la sustancia a 298 K está dada por ΔS o S_f, que se denomina entropía absoluta porque éste es el valor *verdadero* y no un valor derivado utilizando alguna referencia arbitraria. Así, todos los valores de entropía mencionados hasta ahora son entropías absolutas. En contraste, no se puede obtener la energía o la entalpía absoluta de una sustancia porque el cero de energía o entalpía está indefinido. En la figura 18.5 se muestra el cambio (aumento) en la entropía de una sustancia en función de la temperatura. En el cero absoluto, tiene un valor de entropía de cero (suponiendo que se trata de una sustancia cristalina perfecta). Conforme se calienta, su entropía aumenta en forma gradual como consecuencia del mayor movimiento molecular. En el punto de fusión, es posible medir el incremento en la entropía conforme se da paso al estado líquido, que es más aleatorio. El calentamiento posterior incrementa la entropía del líquido otra vez porque aumenta el movimiento molecular. Cuando se alcanza el punto de ebullición, hay un gran incremento en la entropía como resultado de la transición de líquido a gas. Después de esta temperatura, la entropía del gas continúa elevándose al aumentar la temperatura.

El aumento de entropía se calcula a partir del cambio en la temperatura y la capacidad calorífica de la sustancia.

18.4 La energía libre de Gibbs

La segunda ley de la termodinámica indica que una reacción espontánea hace que la entropía del universo se incremente; es decir, $\Delta S_{univ} > 0$. Para determinar el signo de

ΔS_{univ} cuando ocurre una reacción, es necesario calcular tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred}. Sin embargo, por lo general, sólo interesa lo que ocurre en un sistema en particular y el cálculo de ΔS_{alred} a menudo resulta bastante difícil. Por esta razón es deseable tener otra función termodinámica que ayude a determinar si una reacción ocurrirá espontáneamente aunque sólo se considere al sistema mismo.

A partir de la ecuación (18.1) se sabe que para un proceso espontáneo,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$$

Al sustituir $-\Delta H_{sist}/T$ por ΔS_{alred}, se obtiene

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H_{sist}}{T} > 0$$

Al multiplicar ambos lados de la ecuación por T se obtiene

$$T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sist} + T\Delta S_{sist} > 0$$

Ahora se cuenta con un criterio para una reacción espontánea que se expresa sólo en términos de las propiedades del sistema (ΔH_{sist} y ΔS_{sist}) y ya no es necesario considerar los alrededores. Por conveniencia, se cambia la ecuación anterior multiplicándola por -1 y el signo > se reemplaza por <:

El cambio de signo de la desigualdad, cuando la ecuación se multiplica por −1, es consecuencia de que 1 > 0 y −1 < 0.

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist} < 0$$

Esta ecuación establece que para un proceso que se lleva a cabo a presión constante y temperatura T, si los cambios en la entalpía y en la entropía del sistema son tales que $\Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$ es menor que cero, el proceso debe ser espontáneo.

A fin de determinar la espontaneidad de una reacción de una manera más directa, se utiliza otra función termodinámica denominada ***energía libre de Gibbs***[1] ***(G)***, o sólo ***energía libre***:

Para simplificar se omite el subíndice sistema.

$$G = H - TS \tag{18.6}$$

Todas las cantidades de la ecuación (18.6) son propiedades del sistema, y T es su temperatura. Note que G tiene unidades de energía (tanto H como TS tienen unidades de energía). Al igual que H y S, G es una función de estado.

El cambio de energía libre (ΔG) de un sistema para un proceso a *temperatura constante* es

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{18.7}$$

Entonces, la energía libre es *la energía disponible para realizar trabajo.* Así, si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su ΔG es negativo), este hecho, por sí solo, garantiza que la reacción es espontánea, sin importar lo que ocurra en el resto del universo.

Observe que lo que se ha hecho es reorganizar la expresión para el cambio de entropía del universo al eliminar ΔS_{univ} e identificar el cambio de energía libre del sistema (ΔG) con $-T\Delta S_{univ}$, por lo que la atención se centra en los cambios en el sistema. Ahora es posible resumir las condiciones para la espontaneidad y el equilibrio a temperatura y presión constantes en términos de ΔG como sigue:

$\Delta G < 0$	La reacción es espontánea en la dirección directa.
$\Delta G > 0$	La reacción no es espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.
$\Delta G = 0$	El sistema está en equilibrio. No hay un cambio neto.

[1] Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Físico norteamericano. Uno de los fundadores de la termodinámica, Gibbs fue un individuo modesto y retraído que pasó casi toda su vida profesional en la Universidad de Yale. Por haber publicado la mayoría de sus trabajos en revistas poco conocidas, Gibbs nunca adquirió la fama que tuvo su admirador contemporáneo James Maxwell. Incluso en la actualidad, muy poca gente que no trabaja en el área de la química o la física ha escuchado hablar de Gibbs.

Cambios de energía libre estándar

La ***energía libre estándar de reacción*** ($\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$) es *el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar.* En la tabla 18.2 se resumen los convenios utilizados por los químicos para definir los estados estándar de las sustancias puras y de las disoluciones. Para calcular $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$, se empieza con la siguiente ecuación



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

El cambio de energía libre estándar para esta reacción está dado por

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = [c\Delta G^\circ_f(C) + d\Delta G^\circ_f(D)] - [a\Delta G^\circ_f(A) + b\Delta G^\circ_f(B)]$$

o, en general,

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \Sigma n\Delta G^\circ_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta G^\circ_f(\text{reactivos}) \qquad (18.8)$$

donde m y n son los coeficientes estequiométricos. El término ΔG°_f es la ***energía libre estándar de formación*** de un compuesto, es decir, es *el cambio de energía libre que ocurre cuando se sintetiza 1 mol del compuesto a partir de sus elementos que se encuentran en estado estándar.* Para la combustión del grafito:



$$\text{C(grafito)} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

el cambio de energía libre estándar [a partir de la ecuación (18.8)] es

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \Delta G^\circ_f(CO_2) - [\Delta G^\circ_f(\text{C, grafito}) + \Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Como en el caso de la entalpía estándar de formación (página 218), se define la energía libre estándar de formación de cualquier elemento, en su forma estable, como cero. Entonces

$$\Delta G^\circ_f(\text{C, grafito}) = 0 \quad \text{y} \quad \Delta G^\circ_f(O_2) = 0$$

Por tanto, en este caso, el cambio de energía libre estándar para la reacción es igual numéricamente que la energía libre estándar de formación del CO_2:

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \Delta G^\circ_f(CO_2)$$

Observe que $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ está en kJ, pero ΔG°_f está en kJ/mol. La ecuación se cumple porque el coeficiente que multiplica a ΔG°_f (1 en este caso) tiene unidades de "mol". El apéndice 3 contiene los valores de ΔG°_f para algunos compuestos.

En el siguiente ejemplo se muestran cálculos de los cambios de energía libre estándar.

Tabla 18.2 Convenios para los estados estándar

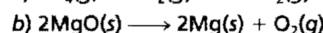
Estado de la materia	Estado estándar
Gas	1 atm de presión
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos*	$\Delta G^\circ_f = 0$
Disolución	Concentración 1 molar

* *La forma alotrópica más estable a 25°C y 1 atm.*

Ejemplo 18.4 Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C.



a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$



b) $2MgO(s) \longrightarrow 2Mg(s) + O_2(g)$

Razonamiento y solución *a*) De acuerdo con la ecuación (18.8), se escribe

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = [\Delta G^\circ_f(CO_2) + 2\Delta G^\circ_f(H_2O)] - [\Delta G^\circ_f(CH_4) + 2\Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Al sustituir los valores del apéndice 3:

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = [(1\text{ mol})(-394.4\text{ kJ/mol}) + (2\text{ mol})(-237.2\text{ kJ/mol})] - [(1\text{ mol})(-50.8\text{ kJ/mol}) + (2\text{ mol})(0\text{ kJ/mol})]$$
$$= -818.0\text{ kJ}$$

b) La ecuación es

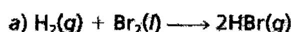
$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = [2\Delta G^\circ_f(Mg) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(MgO)]$$

A partir de los datos del apéndice 3 se escribe

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = [(2\text{ mol})(0\text{ kJ/mol}) + [(1\text{ mol})(0\text{ kJ/mol})] - [(2\text{ mol})(-569.6\text{ kJ/mol})]$$
$$= 1\,139\text{ kJ}$$

Problemas similares: 18.17 y 18.18.

Ejercicio Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C:


a) $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$


b) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

En el ejemplo anterior, el valor tan negativo de $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ para la combustión del metano en el inciso *a*) significa que la reacción es un proceso espontáneo en condiciones estándar, mientras que la descomposición del MgO del inciso *b*) no es espontánea porque $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ es una cantidad grande y positiva. Sin embargo, recuerde que un valor grande negativo de $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ no indica nada acerca de la *velocidad* real del proceso espontáneo; una mezcla de CH_4 y O_2 a 25°C puede permanecer sin cambio durante mucho tiempo en ausencia de una chispa o una flama.

Aplicaciones de la ecuación (18.7)

De acuerdo con la ecuación (18.7), para predecir el signo de ΔG se necesita determinar tanto ΔH como ΔS. Un valor negativo de ΔH (una reacción exotérmica) y un valor positivo de ΔS (una reacción que produce un aumento del desorden del sistema) tienden a hacer negativo el valor de ΔG, aunque la temperatura también tiene influencia en la *dirección* de una reacción espontánea. Las cuatro posibilidades para esta relación son:



- Si tanto ΔH como ΔS son positivos, entonces ΔG será negativo sólo cuando el término $T\Delta S$ sea mayor en magnitud que ΔH. Esta condición se cumple cuando T es grande.
- Si ΔH es positivo y ΔS es negativo, entonces ΔG siempre será positivo, independientemente de la temperatura.
- Si ΔH es negativo y ΔS es positivo, entonces ΔG siempre será negativo, sin importar la temperatura.
- Si ΔH es negativo y ΔS es negativo, entonces ΔG será negativo sólo cuando $T\Delta S$ sea más pequeño en magnitud que ΔH. Esta condición se cumple cuando T es pequeña.

Tabla 18.3 Factores que afectan el signo de ΔG en la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
+	+	La reacción ocurre espontáneamente a temperaturas elevadas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en la dirección inversa.	$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$
+	–	ΔG siempre es positivo. La reacción es espontánea en la dirección inversa a cualquier temperatura.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
–	+	ΔG siempre es negativo. La reacción ocurre espontáneamente a cualquier temperatura.	$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
–	–	La reacción ocurre espontáneamente a bajas temperaturas. A temperaturas elevadas, la reacción inversa se vuelve espontánea.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

Las temperaturas que hacen que ΔG sea negativo en el primero y el último casos dependen de los valores específicos de ΔH y de ΔS del sistema. En la tabla 18.3 se resumen los efectos de las posibilidades recién descritas.

Ahora se considerarán dos aplicaciones específicas de la ecuación (18.7).

La temperatura y las reacciones químicas

El óxido de calcio (CaO), también llamado cal viva, es una sustancia inorgánica muy importante que se utiliza en la fabricación del acero, en la producción de calcio metálico, en la industria del papel, en el tratamiento de agua y en el control de la contaminación. Se prepara por la descomposición de la piedra caliza ($CaCO_3$) en un horno de alta temperatura (figura 18.6):



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

La reacción es reversible y el CaO se combina fácilmente con el CO_2 para formar $CaCO_3$. La presión del CO_2 en equilibrio con el $CaCO_3$ y el CaO aumenta con la temperatura. En la preparación industrial de la cal viva, el sistema nunca se mantiene en equilibrio; en realidad el CO_2 se elimina del horno de forma constante para desplazar el equilibrio de izquierda a derecha, lo que favorece la formación de óxido de calcio.

El principio de Le Châtelier predice que la reacción directa, endotérmica, se favorece por el calentamiento.

La información esencial para el químico práctico es la temperatura a la que se descompone el $CaCO_3$ y llega a ser apreciable (es decir, la temperatura a la cual la reacción se hace espontánea). Se puede hacer un cálculo confiable de esta temperatura como se muestra a continuación. Con los datos del apéndice 3, primero se calcula $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción a 25°C. Para la determinación de $\Delta H°$ se utiliza la ecuación (6.8):

$$\begin{aligned}\Delta H° &= [\Delta H_f°(CaO) + \Delta H_f°(CO_2)] - [\Delta H_f°(CaCO_3)]\\ &= [(1\ mol)(-635.6\ kJ/mol) + (1\ mol)(-393.5\ kJ/mol)] - [(1\ mol)(-1\ 206.9\ kJ/mol)]\\ &= 177.8\ kJ\end{aligned}$$

A continuación se utiliza la ecuación (18.4), para encontrar $\Delta S°$

$$\begin{aligned}\Delta S° &= [S°(CaO) + S°(CO_2)] - [S°(CaCO_3)]\\ &= [(1\ mol)(39.8\ J/K \cdot mol) + (1\ mol)(213.6\ J/K \cdot mol)] - [(1\ mol)(92.9\ J/K \cdot mol)]\\ &= 160.5\ J/K\end{aligned}$$

Para las reacciones que se efectúan en las condiciones del estado estándar, la ecuación (18.7) toma la forma

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

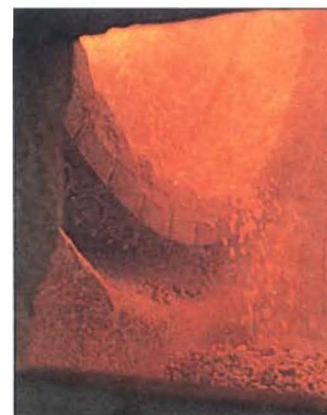


FIGURA 18.6 *La producción de CaO en un horno rotatorio.*

La química en acción

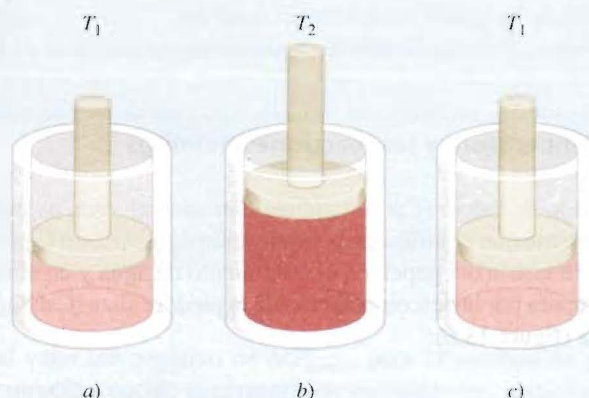
La eficiencia de los motores térmicos

Un motor es una máquina que convierte energía en trabajo; una *máquina térmica* es una máquina que convierte *energía térmica* en trabajo. Las máquinas térmicas juegan un papel esencial en nuestra sociedad tecnológica; abarcan desde los motores de los automóviles hasta las gigantescas turbinas de vapor de los generadores que producen electricidad. Independientemente del tipo de máquina térmica, es muy importante su nivel de eficiencia, es decir, para una cierta cantidad de calor suministrado, ¿qué cantidad de trabajo útil se puede obtener de la máquina? La segunda ley de la termodinámica ayuda a responder esta pregunta.

La figura de la derecha muestra una forma simple de una máquina térmica. Un cilindro adaptado con un émbolo sin peso está a una temperatura inicial T_1. A continuación, el cilindro se calienta a una temperatura mayor, T_2. El gas en el interior del cilindro se expande y empuja el émbolo. Por último, el cilindro se enfría hasta T_1 y el aparato regresa a su estado original. Repitiendo este ciclo, el movimiento de sube y baja del émbolo realiza un trabajo mecánico.

Una característica única de las máquinas térmicas es que una parte del calor debe ser liberada hacia los alrededores cuando realizan trabajo. Cuando el émbolo está en la posición superior, no se puede realizar más trabajo si no se enfría el cilindro hasta T_1. El proceso de enfriamiento elimina una parte de la energía térmica que de otra manera se convertiría en trabajo, lo que significa una limitación en la eficiencia de la máquina térmica.

La figura de la página 749 ilustra los procesos de transferencia de calor en una máquina térmica. Al principio cierta cantidad de calor fluye desde el depósito de calor (a temperatura T_h) hacia la máquina. A medida que la máquina trabaja, parte del calor se libera hacia los alrededores o al vertedero de calor (a una temperatura T_c). Por definición, la eficiencia de una máquina térmica es



Una máquina térmica sencilla. a) La máquina está inicialmente a T_1. b) Cuando se calienta a T_2, la expansión del gas empuja al émbolo. c) Cuando se enfría a T_1, el émbolo regresa a su posición original.

por lo que se obtiene

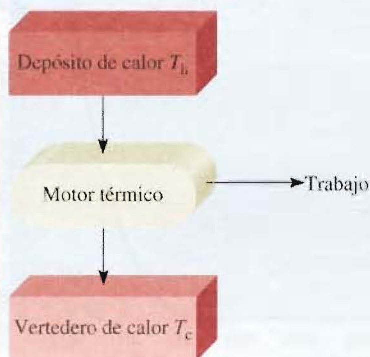
$$\Delta G^\circ = 177.8 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(160.5 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1\,000 \text{ J}}\right)$$
$$= 130.0 \text{ kJ}$$

Debido a que ΔG° es una cantidad grande positiva, se concluye que la reacción no se favorece a 25°C (o 298 K). Para hacer negativo ΔG°, primero se tiene que encontrar la temperatura para la cual ΔG° es igual a cero, es decir,

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

o

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$
$$T = \frac{(177.8 \text{ kJ})(1\,000 \text{ J/1 kJ})}{160.5 \text{ J/K}}$$
$$= 1\,108 \text{ K o } 835°\text{C}$$



Transferencia de calor durante el funcionamiento de una máquina térmica.

$$\text{eficiencia} = \frac{\text{trabajo útil obtenido}}{\text{suministro de energía}} \times 100\%$$

Los análisis basados en la segunda ley muestran que esta eficiencia también se expresa como

$$\text{eficiencia} = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \times 100\%$$
$$= \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100\%$$

De esta manera, la eficiencia de una máquina térmica está dada por la diferencia de temperaturas entre el depósito de calor y el vertedero de calor (ambos en kelvins), dividida entre la temperatura del depósito de calor. En la práctica se puede hacer ($T_h - T_c$) tan grande como sea posible, pero debido a que T_c no puede ser cero y T_h no puede ser infinito, la eficiencia de una máquina térmica nunca será del 100%.

En una planta de energía, se utiliza vapor sobrecalentado aproximadamente a 560°C (833 K) para hacer que funcione la turbina que produce electricidad. La temperatura del vertedero de calor es alrededor de 38°C (o 311 K). La eficiencia está dada por

$$\text{eficiencia} = \frac{833\text{ K} - 311\text{ K}}{833\text{ K}} \times 100\%$$
$$= 63\%$$

En la práctica, como consecuencia de la fricción, pérdidas de calor y otras complicaciones, la máxima eficiencia de una turbina de vapor es sólo del 40% aproximadamente. Esto significa que por cada tonelada de carbón que se utiliza en la planta de energía, 0.40 ton generan electricidad mientras que el resto ¡termina calentando los alrededores!

A temperaturas mayores a 835°C, $\Delta G°$ se vuelve negativo, lo que indica que la descomposición es espontánea. Por ejemplo, a 840°C o 1 113 K,

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$
$$= 177.8\text{ kJ} - (1\,113\text{ K})(160.5\text{ J/K})\left(\frac{1\text{ kJ}}{1\,000\text{ J}}\right)$$
$$= -0.8\text{ kJ}$$

Es necesario aclarar dos puntos respecto del cálculo anterior. Primero, se utilizaron los valores de $\Delta H°$ y de $\Delta S°$ a 25°C para calcular los cambios que ocurren a temperaturas mucho mayores. Debido a que tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ cambian con la temperatura, esta aproximación no da un valor exacto de $\Delta G°$, pero es un cálculo con un intervalo bastante bueno. Segundo, no se debe cometer el error de pensar que nada pasa por debajo de los 835°C y que a 835°C el $CaCO_3$ de repente comienza a descomponerse. Por el contrario, el hecho de que $\Delta G°$ sea positivo a temperaturas por debajo de 835°C no significa que no se produce CO_2; lo que indica es que la presión del CO_2 gaseoso formado a esa tempera-

La constante de equilibrio de esta reacción es $K_P = P_{CO_2}$.

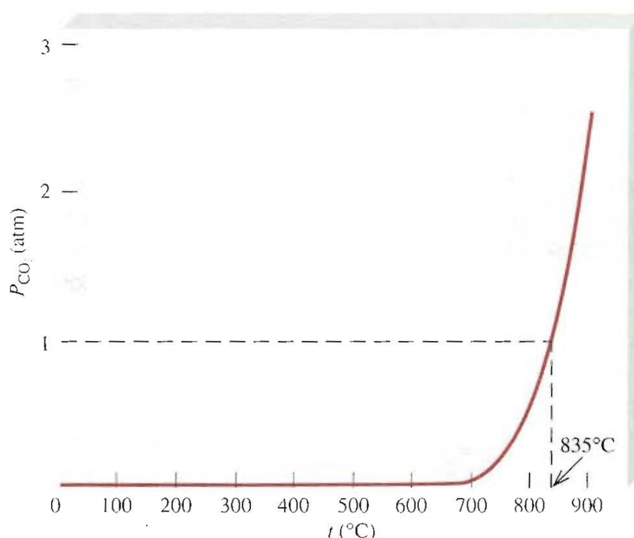


FIGURA 18.7 *Presión, en el equilibrio, del CO_2 producido por la descomposición de $CaCO_3$, en función de la temperatura. Esta curva se calcula suponiendo que ΔH y ΔS de la reacción no cambian con la temperatura.*

tura será menor de 1 atm (el valor de su estado estándar; véase la tabla 18.2). Como se indica en la figura 18.7, la presión del CO_2 aumenta al principio en forma muy lenta con la temperatura y se hace más fácilmente medible cerca de los 700°C. Como se ve, la importancia de los 835°C es que es la temperatura a la que la presión del CO_2 en el equilibrio alcanza el valor de 1 atm. Por arriba de 835°C, la presión del CO_2 en el equilibrio sobrepasa el valor de 1 atm. (En la sección 18.5 se verá cómo se relaciona $\Delta G°$ con la constante de equilibrio de una reacción determinada.)

Si un sistema está en equilibrio, no tendrá tendencia hacia ningún cambio espontáneo en ninguna dirección. La condición $\Delta G = 0$ se cumple para cualquier transición de fase.

Transiciones de fase

A la temperatura que ocurre una transición de fase (el punto de fusión o el punto de ebullición) el sistema está en equilibrio ($\Delta G = 0$), por lo que la ecuación (18.7) queda

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Considere primero el equilibrio hielo-agua. Para la transición hielo ⟶ agua, ΔH es el calor molar de fusión (véase la tabla 11.8) y T es el punto de fusión. Por tanto, el cambio de entropía es

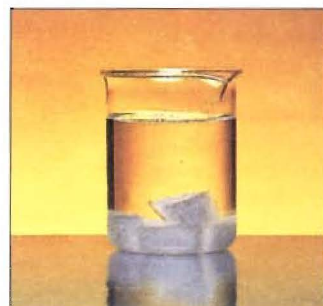
$$\Delta S_{\text{hielo} \rightarrow \text{agua}} = \frac{6\,010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} = 22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

La fusión del hielo es un proceso endotérmico (ΔH es positivo), y el congelamiento del agua es exotérmico (ΔH es negativo).

Así, cuando 1 mol de hielo se funde a 0°C, hay un aumento de entropía de 22.0 J/K. Este aumento de entropía es congruente con el aumento del desorden del sólido al líquido. En el caso contrario, para la transición agua ⟶ hielo, la disminución de entropía está dada por

$$\Delta S_{\text{agua} \rightarrow \text{hielo}} = \frac{-6\,010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} = -22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Por lo general, en el laboratorio se realizan cambios unidireccionales, es decir, ya sea de hielo a agua o de agua a hielo. Con la ecuación $\Delta S = \Delta H/T$ es posible calcular el cambio de entropía en los dos casos, siempre que la temperatura permanezca en 0°C. Para la transición agua-vapor se aplica el mismo procedimiento. En este caso ΔH es el calor de evaporación y T es el punto de ebullición del agua. En el ejemplo 18.5 se analizan las transiciones de fase para el benceno.



El benceno líquido y sólido en equilibrio.

Ejemplo 18.5 Los calores molares de fusión y evaporación del benceno son 10.9 kJ/mol y 31.0 kJ/mol, respectivamente. Calcule los cambios de entropía para las transiciones sólido ⟶ líquido y líquido ⟶ vapor para el benceno. A 1 atm de presión, el benceno funde a 5.5°C y hierve a 80.1°C.

Razonamiento y solución En el punto de fusión, el benceno sólido y el benceno líquido están en equilibrio. Por tanto, $\Delta G = 0$ y la entropía de fusión está dada por

$$\Delta G = H - \Delta TS$$

$$0 = \Delta H_{\text{fusión}} - T_f \Delta S_{\text{fusión}}$$

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{\Delta T_{\text{fusión}}}$$

$$= \frac{(10.9 \text{ kJ/mol})(1\,000 \text{ J/1 kJ})}{(5.5 + 273) \text{ K}}$$

$$= 39.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Del mismo modo, en el punto de ebullición $\Delta G = 0$ y se tiene

$$\Delta S_{\text{evaporación}} = \frac{\Delta H_{\text{evaporación}}}{T_{\text{p.e.}}}$$

$$= \frac{(31.0 \text{ kJ/mol})(1\,000 \text{ J/1 kJ})}{(80.1 + 273) \text{ K}}$$

$$= 87.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Comentario Como la evaporación crea más desorden que el proceso de fusión, $\Delta S_{\text{evaporación}} > \Delta S_{\text{fusión}}$.

Problema similar: 18.59.

Ejercicio Los calores molares de fusión y de evaporación del argón son 1.3 kJ/mol y 6.3 kJ/mol; los puntos de fusión y de ebullición del argón son −190°C y −186°C, respectivamente. Calcule los cambios de entropía para la fusión y la evaporación.

18.5 La energía libre y el equilibrio químico

Suponga que una reacción en disolución se inicia con todos los reactivos en su estado estándar (es decir, todos a concentración 1 *M*). Tan pronto como empieza la reacción, la condición del estado estándar ya no existe, ni para los reactivos ni para los productos, ya que ninguno permanece a la concentración 1 *M*. Para predecir la dirección de la reacción en condiciones que *no* son las del estado estándar, se debe utilizar ΔG en lugar de $\Delta G°$. La relación entre ΔG y $\Delta G°$, que se deduce de la termodinámica, es

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \tag{18.9}$$

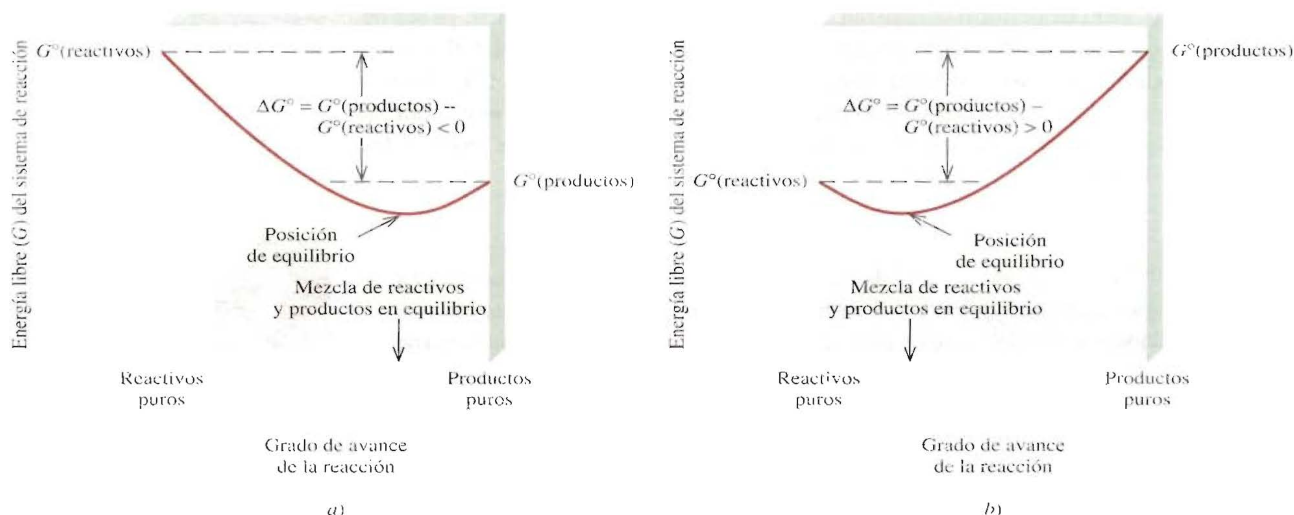


FIGURA 18.8 *a)* $G^\circ_{productos} < G^\circ_{reactivos}$, *por lo que* $\Delta G^\circ < 0$. *En el equilibrio hay una conversión significativa de reactivos a productos. b)* $G^\circ_{productos} > G^\circ_{reactivos}$, *por lo que* $\Delta G^\circ > 0$. *En el equilibrio, los reactivos se ven favorecidos sobre los productos.*

La dirección de la reacción espontánea queda determinada por el signo de ΔG, no por el de ΔG°.

en donde R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), T es la temperatura absoluta de la reacción y Q es el cociente de reacción (véase la página 677). Se observa que ΔG depende de dos cantidades: ΔG° y $RT \ln Q$. Para una reacción dada a la temperatura T, el valor de ΔG° es fijo, pero el de $RT \ln Q$ no lo es porque Q varía de acuerdo con la composición de la mezcla de reacción. Considere dos casos especiales:

Caso 1: Si ΔG° tiene un valor grande negativo, el término $RT \ln Q$ no será suficientemente positivo para aproximarse al término ΔG° hasta que se forme una cantidad significativa de productos.

Caso 2: Si ΔG° tiene un valor grande positivo, el término $RT \ln Q$ será negativo y de mayor valor absoluto que ΔG°, sólo en la medida en que se haya formado una pequeña cantidad de producto y la concentración del reactivo sea grande con respecto a la del producto.

Tarde o temprano, una reacción reversible alcanzará el equilibrio.

Por definición, en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio. Entonces

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

o

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \tag{18.10}$$

En esta ecuación, se utiliza K_P para los gases y K_c para las reacciones en disolución. Observe que cuanto mayor sea K, ΔG° será más negativo. Para los químicos, la ecuación (18.10) es una de las más importantes de la termodinámica porque permite calcular la constante de equilibrio de una reacción si se conoce el cambio de energía libre estándar, y viceversa.

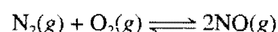
Es importante el hecho de que la ecuación (18.10) relaciona la constante de equilibrio con el cambio de energía libre *estándar* ΔG° y no con el cambio de energía libre *real* ΔG. La energía libre real del sistema cambia según avanza la reacción y se vuelve cero en el equilibrio. Por otra parte, tanto ΔG° como K son constantes para una reacción en particular a una temperatura dada. En la figura 18.8 se muestran los gráficos de energía libre de un sistema de reacción contra el grado de avance de reacción para dos tipos de reacciones. Como se observa, si $\Delta G^\circ < 0$, en el equilibrio hay mayor cantidad de produc-

Tabla 18.4 Relación entre $\Delta G°$ y K de acuerdo con la ecuación $\Delta G° = -RT \ln K$

K	$\ln K$	$\Delta G°$	Comentarios
> 1	Positivo	Negativo	En el equilibrio se ve favorecida la formación de los productos sobre los reactivos.
= 1	0	0	En el equilibrio, la formación de reactivos y de productos está igualmente favorecida.
< 1	Negativo	Positivo	En el equilibrio se ve favorecida la permanencia de los reactivos sobre la formación de productos.

tos que de reactivos. Por el contrario, si $\Delta G° > 0$, en el equilibrio habrá mayor cantidad de reactivos que de productos. En la tabla 18.4 se resumen las tres relaciones posibles que hay entre $\Delta G°$ y K, como lo predice la ecuación (18.10).

Para reacciones con constantes de equilibrio muy grandes o muy pequeñas, por lo general es muy difícil, cuando no imposible, conocer los valores de K midiendo las concentraciones de todas las especies reactivas. Considere, por ejemplo, la formación del óxido nítrico a partir de nitrógeno molecular y de oxígeno molecular:

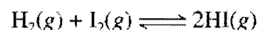


$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

A 25°C, la constante de equilibrio K_c es

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = 4.0 \times 10^{-31}$$

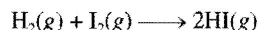
El valor tan pequeño de K_c significa que la concentración de NO en el equilibrio será demasiado baja. En ese caso, es mejor obtener la constante de equilibrio a partir de $\Delta G°$. (Como se ha visto, $\Delta G°$ puede calcularse a partir de los valores de $\Delta H°$ y de $\Delta S°$.) Por otra parte, la constante de equilibrio para la formación del yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular es cercana a la unidad, a temperatura ambiente:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Para esta reacción es más fácil medir K y después calcular $\Delta G°$, con la ecuación (18.10), que medir $\Delta H°$ y $\Delta S°$ y utilizar la ecuación (18.7).

Para resolver las ecuaciones (18.9) y (18.10) es necesario que tanto las unidades de $\Delta G°$ como las de ΔG sean kJ/mol. En este caso, la expresión "por mol" significa "por mol de la reacción escrita". Por ejemplo, $\Delta G°$ para la reacción

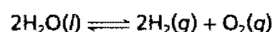


$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

es 2.6 kJ/mol a 298 K, lo que significa que es el cambio de energía libre estándar por mol de H_2, por mol de I_2 y por 2 moles de HI.

En los siguientes ejemplos se muestra el empleo de las ecuaciones (18.9) y (18.10).

Ejemplo 18.6 Utilizando los datos del apéndice 3, calcule la constante de equilibrio (K_p) para la siguiente reacción, a 25°C:



$$2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

Razonamiento y solución De acuerdo con la ecuación (18.8)

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{reacción}} &= [2\Delta G^\circ_f(H_2) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(H_2O)] \\ &= [(2\text{ mol})(0\text{ kJ/mol}) + (1\text{ mol})(0\text{ kJ/mol})] - [(2\text{ mol})(-237.2\text{ kJ/mol})] \\ &= 474.4\text{ kJ}\end{aligned}$$

Utilizando la ecuación (18.10)

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = -RT\ln K_p$$

$$474.4\text{ kJ/mol} \times \frac{1\,000\text{ J}}{1\text{ kJ}} = -(8.314\text{ J/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})\ln K_p$$

$$\ln K_p = -191.5$$

$$K_p = e^{-191.5}$$

$$= 7 \times 10^{-84}$$

Como se señaló antes, es difícil medir directamente los valores de K muy grandes (o muy pequeños) porque las concentraciones de algunas de las especies son muy pequeñas.

Comentario Esta constante de equilibrio tan pequeña es congruente con el hecho de que el agua no se descompone para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos a 25°C. Por tanto un valor grande positivo de ΔG° favorece a los reactivos sobre los productos en el equilibrio.

Problemas similares: 18.23 y 18.26.

Ejercicio Calcule la constante de equilibrio (K_p) para la reacción



$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

a 25°C.

Ejemplo 18.7 En el capítulo 16 se analizó el producto de solubilidad de las sustancias ligeramente solubles. Utilizando el producto de solubilidad del cloruro de plata a 25°C (1.6×10^{-10}), calcule ΔG° para el proceso



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Razonamiento y solución Debido a que se trata de un equilibrio heterogéneo, el producto de solubilidad es la constante de equilibrio.

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

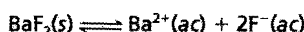
Con la ecuación (18.10) se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8.314\text{ J/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})\ln 1.6 \times 10^{-10} \\ &= 5.6 \times 10^4\text{ J/mol} \\ &= 5.6\text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Comentario El valor de ΔG°, grande y positivo, indica que el AgCl es ligeramente soluble y que el equilibrio queda desplazado hacia la izquierda.

Problema similar: 18.25.

Ejercicio Calcule ΔG° para el siguiente proceso, a 25°C:



$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$

La K_{ps} del BaF_2 es 1.7×10^{-6}.

Ejemplo 18.8 El cambio de energía libre estándar para la reacción



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

es de −33.2 kJ y la constante de equilibrio K_p es de 6.59×10^5 a 25°C. En un experimento, las presiones iniciales fueron $P_{H_2} = 0.250$ atm, $P_{N_2} = 0.870$ atm y $P_{NH_3} = 12.9$ atm. Calcule ΔG para la reacción a estas presiones y prediga la dirección de la reacción.

Razonamiento y solución La ecuación (18.9) puede escribirse como

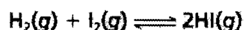
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT\ln Q_P \\ &= \Delta G^\circ + RT\ln\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}P_{N_2}} \\ &= -33.2\times 1\,000\ \text{J/mol} + (8.314\ \text{J/K}\cdot\text{mol})(298\ \text{K})\times\ln\frac{(12.9)^2}{(0.250)^3(0.870)} \\ &= -33.2\times 10^3\ \text{J/mol} + 23.3\times 10^3\ \text{J/mol} \\ &= -9.9\times 10^3\ \text{J/mol} = -9.9\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Debido a que ΔG es negativo, la reacción neta procede de izquierda a derecha.

Comentario A manera de ejercicio, confirme esta predicción por medio del cálculo del cociente de reacción Q_p y compárelo con la constante de equilibrio K_p.

Problemas similares: 18.27 y 18.28.

Ejercicio El ΔG° para la reacción



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

es 2.60 kJ a 25°C. En un experimento, las presiones iniciales fueron $P_{H_2} = 4.26$ atm, $P_{I_2} = 0.024$ atm y $P_{HI} = 0.23$ atm. Calcule ΔG para la reacción y prediga la dirección de la misma.

18.6 La termodinámica en los sistemas vivos

Muchas reacciones bioquímicas no son espontáneas (es decir, tienen valores positivos de ΔG°), sin embargo son esenciales para la vida. En los sistemas vivos estas reacciones están acopladas con algún proceso energéticamente favorable, que tiene un valor negativo de ΔG°. El principio del *acoplamiento de reacciones* se basa en un concepto sencillo: se puede utilizar una reacción favorable termodinámicamente para producir otra reacción no favorable. Considere un proceso industrial. Suponga que se desea extraer zinc a partir del mineral esfalerita (ZnS). La siguiente reacción no se lleva a cabo, debido a que no es espontánea:



$$ZnS(s) \longrightarrow Zn(s) + S(s) \qquad \Delta G^\circ = 198.3\ \text{kJ}$$

Por otra parte, la combustión del azufre para formar dióxido de azufre sí se ve favorecida como consecuencia de su gran valor negativo de ΔG°:



$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -300.1\ \text{kJ}$$

La química en acción

La termodinámica de una banda de hule

Todos saben lo útil que resulta una banda de hule. Pero no todos están conscientes de que una banda de hule tiene algunas propiedades termodinámicas muy interesantes que se basan en su estructura.

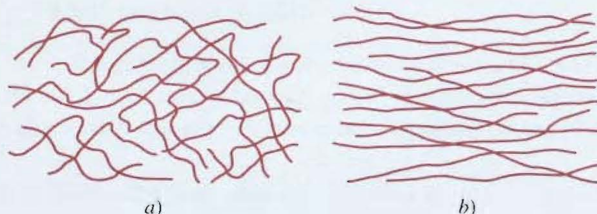
Con una banda de hule de por lo menos 0.5 cm de ancho se realiza de modo muy fácil el siguiente experimento. Estire rápidamente la banda de hule y presiónela contra los labios. Sentirá un poco de calor. A continuación, efectúe el proceso contrario. Estire la banda de hule y manténgala en esa posición durante algunos segundos. Libere rápidamente la tensión y presione otra vez la banda contra los labios. En esta ocasión sentirá un pequeño efecto de enfriamiento. Un análisis termodinámico de estos dos experimentos revela algo acerca de la estructura molecular del hule.

Al reordenar la ecuación (18.7) ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) se tiene

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

El efecto de calentamiento (un proceso exotérmico) debido al estiramiento significa que $\Delta H < 0$, y como el estiramiento no es espontáneo (es decir, $\Delta G > 0$ y $\Delta H < 0$), $T\Delta S$ debe ser negativo. Como T, la temperatura absoluta, siempre es positiva, se concluye que el ΔS del estiramiento debe ser negativo y por tanto el hule en su estado natural está más desordenado que cuando está en tensión.

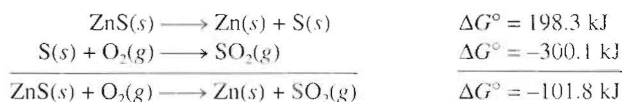
Cuando se elimina la tensión, la banda estirada regresa espontáneamente a su forma original, es decir, ΔG es negativo y ΔH es positivo. El efecto de enfriamiento significa que es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$), de modo que $T\Delta S$ es positivo. Así, la entropía de la banda de hule aumenta cuando pasa del estado de tensión al estado natural.



a) Moléculas de hule en su estado normal. Observe el alto grado de desorden (alta entropía). b) Bajo tensión, las moléculas se alinean y su distribución se vuelve mucho más ordenada (baja entropía).

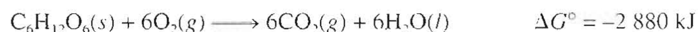
El precio que se paga por este procedimiento es la lluvia ácida.

Mediante el acoplamiento de estas dos reacciones es posible llevar a cabo la separación del zinc a partir del sulfuro de zinc. En la práctica, se calienta el ZnS en presencia de aire de manera que la tendencia del S a formar SO_2 promueva la descomposición del ZnS:



$$ZnS(s) \longrightarrow Zn(s) + S(s) \qquad \Delta G^\circ = 198.3 \text{ kJ}$$
$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -300.1 \text{ kJ}$$
$$ZnS(s) + O_2(g) \longrightarrow Zn(s) + SO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -101.8 \text{ kJ}$$

El acoplamiento de reacciones tiene un papel primordial en la supervivencia de la raza humana. En los sistemas biológicos, las enzimas facilitan una gran cantidad de reacciones que no son espontáneas. Por ejemplo, en el cuerpo humano, las moléculas alimenticias, representadas por la glucosa ($C_6H_{12}O_6$), se convierten en dióxido de carbono y agua durante el metabolismo, liberando una gran cantidad de energía libre:



$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta G^\circ = -2\,880 \text{ kJ}$$

En una célula viva esta reacción no procede en una sola etapa (como sucedería al quemar glucosa en una flama); con la participación de las enzimas la molécula de glucosa se rompe en una serie de etapas. Gran parte de la energía libre que se libera durante el proceso se utiliza para formar trifosfato de adenosina (ATP) a partir de difosfato de adenosina (ADP) y ácido fosfórico (figura 18.9):



$$ADP + H_3PO_4 \longrightarrow ATP + H_2O \qquad \Delta G^\circ = +31 \text{ kJ}$$

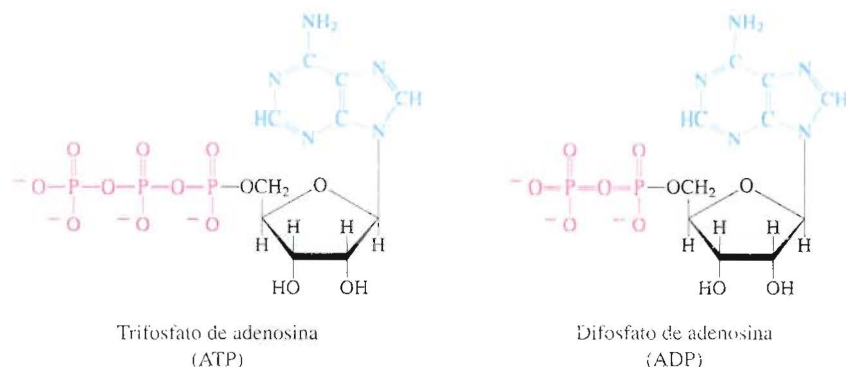


FIGURA 18.9 *Estructura del ATP y del ADP en sus formas ionizadas. El grupo de adenina se presenta en azul, el grupo de ribosa en negro y el grupo fosfato en rojo. Observe que el ADP tiene un grupo fosfato menos que el ATP.*

La función del ATP es almacenar energía hasta que la necesite alguna célula. En condiciones adecuadas, el ATP se hidroliza para formar ADP y ácido fosfórico, con lo cual se desprenden 31 kJ de energía libre, que puede utilizarse en reacciones que no son favorables energéticamente, como la síntesis de proteínas.

Las proteínas son polímeros formados por muchos aminoácidos. Los pasos para la síntesis de una molécula de proteína incluyen la unión de aminoácidos individuales. Considere la formación del dipéptido (una unidad formada por dos aminoácidos) alanilglicina a partir de alanina y glicina. Esta reacción representa el primer paso en la síntesis de una molécula de proteína:



$$\text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow \text{Alanilglicina} \qquad \Delta G^\circ = +29\ \text{kJ}$$

Como se ve, esta reacción no es espontánea y, en el equilibrio, sólo se formaría una pequeña cantidad del dipéptido. Sin embargo, con la participación de una enzima la reacción se acopla con la hidrólisis del ATP como sigue:



$$\text{ATP} + H_2O + \text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow \text{ADP} + H_3PO_4 + \text{Alanilglicina}$$

El cambio total de energía libre está dado por $\Delta G^\circ = -31\ \text{kJ} + 29\ \text{kJ} = -2\ \text{kJ}$, lo que significa que la reacción acoplada es espontánea y, en estas condiciones, se formará una cantidad apreciable de alanilglicina. En la figura 18.10 se muestra la conversión entre ATP ADP que actúa como almacenamiento de energía (del metabolismo) y liberación de energía libre (de la hidrólisis del ATP) para que ocurran las reacciones esenciales.

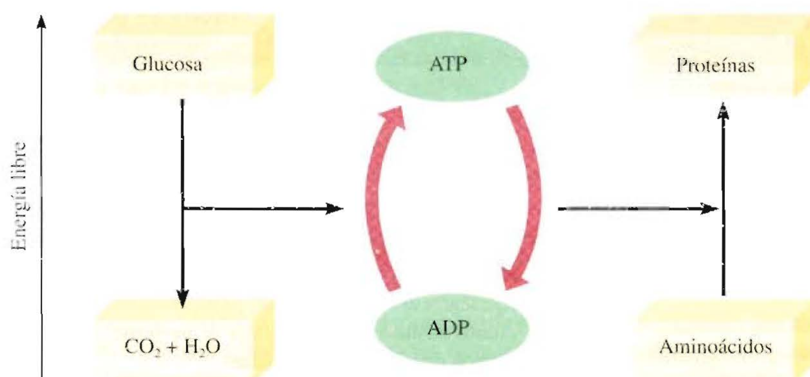


FIGURA 18.10 *Representación esquemática de las reacciones acopladas a la síntesis de ATP en los sistemas vivos. La conversión de glucosa a dióxido de carbono y agua, durante el metabolismo, libera energía libre. Este desprendimiento de energía libre se utiliza para convertir el ADP en ATP. Después, las moléculas de ATP se utilizan como fuente energética para efectuar reacciones no espontáneas, como la síntesis de proteínas a partir de aminoácidos.*

Ecuaciones clave

- $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$ (18.1) La segunda ley de la termodinámica (procesos espontáneos).
- $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$ (18.2) La segunda ley de la termodinámica (procesos en equilibrio).
- $\Delta S^{\circ}_{reacción} = \Sigma nS^{\circ}(\text{productos}) - \Sigma mS^{\circ}(\text{reactivos})$ (18.4) Cambio de entropía estándar de una reacción.
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (18.7) Cambio de energía libre a temperatura constante.
- $\Delta G^{\circ}_{reacción} = \Sigma n\Delta G^{\circ}_{f}(\text{productos}) - \Sigma m\Delta G^{\circ}_{f}(\text{reactivos})$ (18.8) Cambio de energía libre estándar de una reacción.
- $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$ (18.9) Relación entre cambio de energía libre, cambio de energía libre estándar y cociente de reacción.
- $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ (18.10) Relación entre el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio.

Resumen de hechos y conceptos

1. La entropía es una medida del desorden de un sistema. Cualquier proceso espontáneo debe conducir a un aumento neto en la entropía del universo (segunda ley de la termodinámica).
2. La entropía estándar de una reacción química se calcula a partir de las entropías absolutas de los reactivos y de los productos.
3. La tercera ley de la termodinámica establece que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a 0 K. Esta ley permite la medición de las entropías absolutas de las sustancias.
4. En condiciones de temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre ΔG es menor que cero para un proceso espontáneo y mayor que cero para un proceso no espontáneo. Para un proceso en equilibrio, $\Delta G = 0$.
5. Para un proceso químico o físico a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Esta ecuación se utiliza para predecir la espontaneidad de un proceso.
6. El cambio de energía libre estándar para una reacción, ΔG°, se obtiene a partir de las energías libres estándar de formación de los reactivos y los productos.
7. La constante de equilibrio de una reacción y el cambio de energía libre estándar de la reacción se relacionan por medio de la ecuación $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$.
8. La mayoría de las reacciones biológicas no son espontáneas. Ocurren por la hidrólisis del ATP, para la cual ΔG° es negativo.

Palabras clave

Energía libre (G), p. 744
Energía libre de Gibbs (G), p. 744
Energía libre estándar de formación (ΔG°_{f}), p. 745
Energía libre estándar de reacción ($\Delta G^{\circ}_{reacción}$), p. 745
Entropía (S), p. 735
Entropía estándar de una reacción ($\Delta S^{\circ}_{reacción}$), p. 739
Segunda ley de la termodinámica, p. 739
Tercera ley de la termodinámica, p. 742

Preguntas y problemas

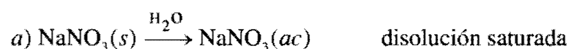
Procesos espontáneos y entropía

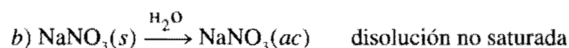
Preguntas de repaso

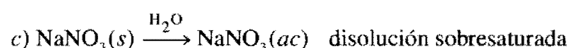
18.1 Explique el significado de que un proceso sea espontáneo. Dé dos ejemplos de procesos espontáneos y dos ejemplos de procesos no espontáneos.

18.2 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son? *a*) disolver sal de mesa (NaCl) en sopa caliente; *b*) escalar el Monte Everest; *c*) esparcir una fragancia en un cuarto destapando una botella de perfume; *d*) separar helio y neón de una mezcla de gases.

18.3 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son a una temperatura dada?


a) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución saturada


b) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución no saturada


c) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución sobresaturada

18.4 Defina la entropía. ¿Cuáles son las unidades de la entropía?

18.5 ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos?
a) Un sólido se funde.
b) Un líquido se congela.
c) Un líquido hierve.
d) Un vapor se convierte en sólido.
e) Un vapor se condensa en un líquido.
f) Un sólido sublima.
g) La urea se disuelve en agua.

Problemas

18.6 En relación con la figura 18.1*a*), calcule la probabilidad de que todas las moléculas se encuentren en el mismo recipiente si su número es: *a*) 6, *b*) 60, *c*) 600.

La segunda ley de la termodinámica

Preguntas de repaso

18.7 Enuncie la segunda ley de la termodinámica con palabras y exprésela matemáticamente.

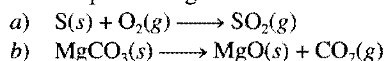
18.8 Enuncie la tercera ley de la termodinámica y explique su utilidad para calcular los valores de entropía.

Problemas

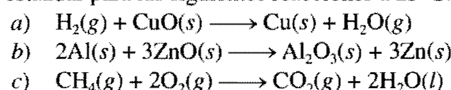
18.9 Para cada uno de los siguientes pares de sustancias seleccione la que tenga el mayor valor de entropía a 25°C. Se utiliza la misma cantidad molar para hacer la comparación. Explique en qué basó su elección. *a*) $Li(s)$ o $Li(l)$; *b*) $C_2H_5OH(l)$ o $CH_3OCH_3(l)$ (*Sugerencia*: ¿cuál de esas moléculas puede formar puentes de hidrógeno?); *c*) $Ar(g)$ o $Xe(g)$; *d*) $CO(g)$ o $CO_2(g)$; *e*) $O_2(g)$ u $O_3(g)$; *f*) $NO_2(g)$ o $N_2O_4(g)$.

18.10 Acomode las siguientes sustancias (1 mol de cada una) en orden de entropía creciente a 25°C: *a*) $Ne(g)$, *b*) $SO_2(g)$, *c*) $Na(s)$, *d*) $NaCl(s)$, *e*) $H_2(g)$. Dé las razones que justifiquen el orden establecido.

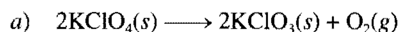
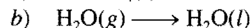
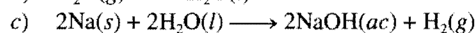
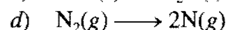
18.11 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:


a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$
b) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

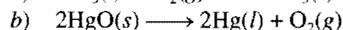
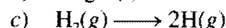
18.12 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:


a) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g)$
b) $2Al(s) + 3ZnO(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3Zn(s)$
c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

18.13 Sin consultar el apéndice 3, prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones. Dé las razones que justifiquen su predicción.


a) $2KClO_4(s) \longrightarrow 2KClO_3(s) + O_2(g)$

b) $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$

c) $2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$

d) $N_2(g) \longrightarrow 2N(g)$

18.14 Diga si se espera que el signo del cambio de entropía sea positivo o negativo para cada uno de los siguientes procesos y justifique su predicción.


a) $PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$

b) $2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

c) $H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$

d) $U(s) + 3F_2(g) \longrightarrow UF_6(s)$

Energía libre de Gibbs

Preguntas de repaso

18.15 Defina energía libre. ¿Cuáles son sus unidades?

18.16 ¿Por qué es más conveniente predecir la dirección de una reacción en términos de ΔG_{sist} que en términos de ΔS_{univ}? ¿En qué condiciones se utiliza ΔG_{sist} para predecir la espontaneidad de una reacción?

Problemas

18.17 Calcule $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25°C:

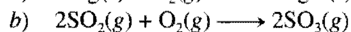
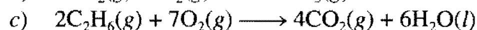

a) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

b) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

c) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

(*Sugerencia*: busque las energías libres de formación de los reactivos y productos en el apéndice 3.)

18.18 Calcule $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25°C:


a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$

b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

c) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Para los valores termodinámicos consulte el apéndice 3.

18.19 A partir de los valores de ΔH y ΔS, prediga cuáles de las siguientes reacciones serán espontáneas a 25°C. Reacción A: $\Delta H = 10.5$ kJ, $\Delta S = 30$ J/K; reacción B: $\Delta H = 1.8$ kJ, $\Delta S = -113$ J/K. Si las reacciones no son espontáneas a 25°C, ¿a qué temperatura puede hacerse espontánea cada una?

18.20 Encuentre la temperatura a la cual las reacciones con los siguientes valores de ΔH y ΔS serán espontáneas: *a*) $\Delta H = -126$ kJ, $\Delta S = 84$ J/K; *b*) $\Delta H = -11.7$ kJ, $\Delta S = -105$ J/K.

Energía libre y equilibrio químico

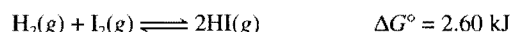
Preguntas de repaso

18.21 Explique la diferencia entre ΔG y $\Delta G°$.

18.22 Explique por qué la ecuación (18.10) tiene gran importancia en química.

Problemas

18.23 Calcule K_P para la siguiente reacción a 25°C:

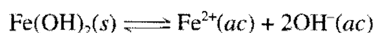

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad \Delta G° = 2.60 \text{ kJ}$$

18.24 La K_w para la autoionización del agua a 25°C,


$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

es 1.0×10^{-14}. ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ para este proceso?

18.25 Considere la siguiente reacción a 25°C:



$$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Calcule $\Delta G°$ para la reacción, la K_{ps} para el $Fe(OH)_2$ es 1.6×10^{-14}.

18.26 Calcule $\Delta G°$ y K_P para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C.



$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

18.27 *a)* Calcule $\Delta G°$ y K_P para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C. Los valores de $\Delta G_f°$ son 0 para el $Cl_2(g)$, –286 kJ/mol para el $PCl_3(g)$ y –325 kJ/mol para el $PCl_5(g)$.



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

b) Calcule ΔG para la reacción si las presiones parciales de la mezcla inicial son $P_{PCl_5} = 0.0029$ atm, $P_{PCl_3} = 0.27$ atm y $P_{Cl_2} = 0.40$ atm.

18.28 La constante de equilibrio (K_P) para la reacción



$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

es 4.40 a 2 000 K. *a)* Calcule $\Delta G°$ para la reacción. *b)* Calcule ΔG para la reacción cuando las presiones parciales son $P_{H_2} = 0.25$ atm, $P_{CO_2} = 0.78$ atm, $P_{H_2O} = 0.66$ atm y $P_{CO} = 1.20$ atm.

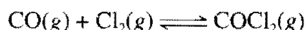
18.29 Considere la descomposición del carbonato de calcio:



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Calcule la presión del CO_2, en atm, en un proceso en equilibrio *a)* a 25°C y *b)* a 800°C. Suponga que $\Delta H° = 177.8$ kJ y $\Delta S° = 160.5$ J/K para el intervalo de la temperatura.

18.30 La constante de equilibrio K_P para la reacción



$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

es 5.62×10^{35} a 25°C. Calcule $\Delta G_f°$ para el $COCl_2$ a 25°C.

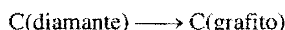
18.31 A 25°C, $\Delta G°$ para el proceso



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

es 8.6 kJ. Calcule la presión de vapor del agua a esa temperatura.

18.32 Calcule $\Delta G°$ para el proceso



$$C(\text{diamante}) \longrightarrow C(\text{grafito})$$

¿La reacción es espontánea a 25°C? De ser así, ¿por qué los diamantes no se convierten en grafito con el tiempo?

Termodinámica en los sistemas vivos

Preguntas de repaso

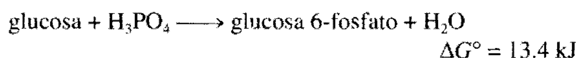
18.33 ¿Qué es una reacción acoplada? ¿Cuál es su importancia en las reacciones biológicas?

18.34 ¿Cuál es la función del ATP en las reacciones biológicas?

Problemas

18.35 Respecto del proceso metabólico que involucra la glucosa, en la página 756, calcule el número máximo de moles de ATP que se pueden sintetizar a partir del ADP por la ruptura de un mol de glucosa.

18.36 En el metabolismo de la glucosa, el primer paso consiste en la conversión de glucosa a glucosa 6-fosfato:



$$\text{glucosa} + H_3PO_4 \longrightarrow \text{glucosa 6-fosfato} + H_2O \qquad \Delta G° = 13.4 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G°$ es positivo, esta reacción no es espontánea. Muestre cómo ocurre esta reacción mediante el acoplamiento con la hidrólisis del ATP. Escriba una ecuación para la reacción acoplada y calcule la constante de equilibrio para el proceso acoplado.

Problemas adicionales

18.37 Explique la siguiente rima infantil en función de la segunda ley de la termodinámica.

Humpty Dumpty, sentado en un muro;
Humpty Dumpty de muy alto cayó.
Todos los caballos y los hombres del rey
Nunca a Humpty pudieron subir otra vez.

18.38 Calcule ΔG para la reacción



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

a 25°C, en las siguientes condiciones:

a) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\,M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\,M$
b) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\,M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-4}\,M$
c) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-12}\,M$, $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-8}\,M$
d) $[H^+] = 3.5\,M$, $[OH^-] = 4.8 \times 10^{-4}\,M$

18.39 ¿Cuáles de las siguientes funciones termodinámicas están asociadas sólo con la primera ley de la termodinámica: S, E, G y H?

18.40 Un estudiante mezcló 1 g de cada uno de los compuestos A, B y C en un recipiente y encontró que no ocurrió cambio alguno después de una semana. Desarrolle alguna posible explicación de por qué no ocurrió ninguna reacción. Suponga que A, B y C son líquidos totalmente miscibles.

18.41 Dé un ejemplo detallado, acompañado de una explicación, para cada uno de los siguientes casos: *a)* un proceso termodinámicamente espontáneo; *b)* un proceso que violaría la primera ley de la termodinámica; *c)* un proceso que violaría la segunda ley de la termodinámica; *d)* un proceso irreversible; *e)* un proceso en equilibrio.

18.42 Prediga los signos de ΔH, ΔS y ΔG para los sistemas en donde ocurren los siguientes procesos a 1 atm: *a)* fusión del amoniaco a –60°C, *b)* fusión del amoniaco a –77.7°C, *c)* fusión del amoniaco a –100°C. (El punto de fusión normal del amoniaco es –77.7°C.)

18.43 Considere los siguientes hechos: el agua se congela espontáneamente a –5°C y 1 atm, y el hielo tiene una estructura más ordenada que el agua líquida. Explique cómo un proceso espontáneo puede llevar a una disminución de entropía.

18.44 El nitrato de amonio (NH_4NO_3) se disuelve en agua de manera espontánea y endotérmica. ¿Qué se deduce respecto del signo de ΔS para el proceso de disolución?

18.45 Calcule la presión, en el equilibrio, del CO_2 debida a la descomposición del carbonato de bario ($BaCO_3$) a 25°C.

18.46 *a)* La regla de Trouton establece que la relación entre el calor molar de evaporación de un líquido (ΔH_{evap}) y su punto de ebullición en kelvins es aproximadamente 90 J/K · mol. Uti-

lice los siguientes datos para mostrar que en este caso sí se cumple y explique por qué la regla de Trouton es verdadera:

	$t_{\text{p.e.}}$(°C)	$\Delta H_{\text{evaporación}}$(kJ/mol)
Benceno	80.1	31.0
Hexano	68.7	30.8
Mercurio	357	59.0
Tolueno	110.6	35.2

b) Utilice los valores de la tabla 11.6 para calcular la misma relación para el etanol y el agua. Explique por qué la regla de Trouton no se aplica a estas dos sustancias tan bien como a otros líquidos.

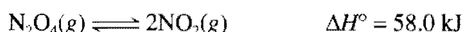
18.47 En relación con el problema anterior, explique por qué la relación es mucho menor de 90 J/K · mol para el HF líquido.

18.48 El monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO) son gases contaminantes que se encuentran en las emisiones de los automóviles. En condiciones idóneas, se puede hacer reaccionar estos gases para producir nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2) que es menos dañino. *a*) Escriba una ecuación para esta reacción. *b*) Identifique el agente oxidante y el reductor. *c*) Calcule la K_P para la reacción a 25°C. *d*) En condiciones atmosféricas normales las presiones parciales son $P_{N_2} = 0.80$ atm, $P_{CO_2} = 3.0 \times 10^{-4}$ atm, $P_{CO} = 5.0 \times 10^{-5}$ atm y $P_{NO} = 5.0 \times 10^{-7}$ atm. Calcule Q_P y prediga la dirección hacia la cual procederá la reacción. *e*) ¿El aumento de la temperatura favorecerá la formación de N_2 y CO_2?

18.49 Para las reacciones que ocurren en condiciones de estado estándar, la ecuación (18.7) adquiere la forma $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. *a*) Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura y obtenga la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio a T_1 y T_2, respectivamente. *b*) Dado que a 25°C, K_c es 4.63×10^{-3} para la reacción


$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58.0 \text{ kJ}$$

calcule la constante de equilibrio a 65°C.

18.50 En la tabla 16.2 se muestra la K_{ps} del AgCl. ¿Cuál es su valor a 60°C? [*Sugerencia*: se necesita el resultado del problema 18.49*a*) y los datos del apéndice 3 para calcular $\Delta H°$.]

18.51 ¿En qué condiciones el valor de la entropía estándar de una sustancia es cero? ¿Es posible que alguna sustancia tenga un valor negativo de entropía estándar?

18.52 El gas de agua, que es una mezcla de H_2 y CO, es un combustible que se produce mediante la reacción de vapor de agua con coque calentado al rojo (el coque es un subproducto de la destilación del alquitrán):


$$H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

A partir de los datos del apéndice 3, calcule la temperatura a la cual la reacción se hace favorable.

18.53 Considere la siguiente reacción ácido-base de Brønsted a 25°C:


$$HF(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons HCl(ac) + F^-(ac)$$

a) Prediga si la K será mayor o menor que la unidad. *b*) ¿Cuál de los dos, $\Delta S°$ o $\Delta H°$, tendrá mayor contribución para el valor de $\Delta G°$? *c*) ¿Se espera que $\Delta H°$ sea positivo o negativo?

18.54 La cristalización del acetato de sodio, a partir de una disolución sobresaturada, ocurre de manera espontánea (véase la página 468). ¿Qué se puede deducir respecto de los signos de ΔS y ΔH?

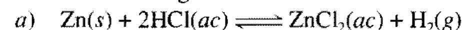
18.55 Considere la descomposición térmica del $CaCO_3$:


$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

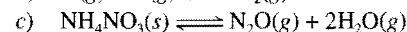
Las presiones de vapor del CO_2 en el equilibrio son 22.6 mmHg a 700°C y 1 829 mmHg a 950°C. Calcule la entalpía estándar de la reacción [*Sugerencia*: consulte el problema 18.49*a*).]

18.56 Cierta reacción es espontánea a 72°C. Si el cambio de entalpía para la reacción es 19 kJ, ¿cuál es el *mínimo* valor de ΔS (en joules/kelvin) para la reacción?

18.57 Prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones:


a) $Zn(s) + 2HCl(ac) \rightleftharpoons ZnCl_2(ac) + H_2(g)$


b) $O(g) + O(g) \rightleftharpoons O_2(g)$


c) $NH_4NO_3(s) \rightleftharpoons N_2O(g) + 2H_2O(g)$


d) $2H_2O_2(l) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + O_2(g)$

18.58 La reacción $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ procede espontáneamente a 25°C, aunque hay una disminución en el desorden del sistema (los gases se convierten en un sólido). Explique.

18.59 Utilice los siguientes datos para determinar el punto de ebullición normal del mercurio, en kelvin. ¿Qué suposiciones se deben hacer para realizar el cálculo?

Hg(*l*):	$\Delta H_f° = 0$ (por definición)
	$S° = 77.4$ J/K · mol
Hg(*g*):	$\Delta H_f° = 60.78$ kJ/mol
	$S° = 174.7$ J/K · mol

18.60 El calor molar de evaporación del etanol es 39.3 kJ/mol y su punto de ebullición es de 78.3°C. Calcule ΔS para la evaporación de 0.50 moles de etanol.

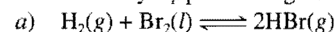
18.61 Se sabe que cierta reacción tiene un valor de $\Delta G°$ de −122 kJ. ¿Esta reacción ocurrirá sólo con mezclar los reactivos?

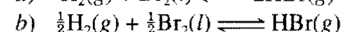
18.62 En el proceso Mond para la purificación del níquel, el monóxido de carbono reacciona con níquel caliente para producir $Ni(CO)_4$, que es un gas y, por tanto, puede separarse de las impurezas sólidas:


$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Las energías libres estándar de formación del CO(*g*) y $Ni(CO)_4(g)$ son −137.3 kJ/mol y −587.4 kJ/mol, respectivamente. Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 80°C. Suponga que $\Delta G_f°$ es independiente de la temperatura.

18.63 Calcule $\Delta G°$ y K_P para los siguientes procesos a 25°C:


a) $H_2(g) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2HBr(g)$


b) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightleftharpoons HBr(g)$

Analice las diferencias de los valores de $\Delta G°$ y K_P que se obtienen en *a*) y *b*).

18.64 Calcule la presión de O_2 (en atm) sobre una muestra de NiO a 25°C si $\Delta G^\circ = 212$ kJ para la reacción

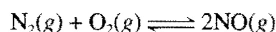


$$NiO(s) \rightleftharpoons Ni(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

18.65 Comente la frase: "Con sólo hablar de la entropía, aumenta la entropía del universo."

18.66 ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es falsa para una reacción con un valor negativo de ΔG°? *a*) La constante de equilibrio K es mayor que uno, *b*) la reacción es espontánea cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar, y *c*) la reacción siempre es exotérmica.

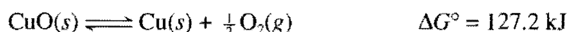
18.67 Considere la reacción



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Si el valor de ΔG° para la reacción a 25°C es 173.4 kJ, *a*) calcule la energía libre estándar de formación del NO, y *b*) calcule K_P para la reacción. *c*) Una de las sustancias iniciales para la formación del esmog es el NO. Suponga que la temperatura en el motor de un automóvil en marcha es 1 100°C, calcule K_P para la reacción anterior. *d*) Es bien sabido por los agricultores que los relámpagos ayudan a la producción de mejores cosechas. ¿Por qué?

18.68 El calentamiento del óxido de cobre(II) a 400°C no produce una cantidad apreciable de Cu:



$$CuO(s) \rightleftharpoons Cu(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta G^\circ = 127.2 \text{ kJ}$$

Sin embargo, si esta reacción se acopla con la conversión de grafito en monóxido de carbono, se vuelve espontánea. Escriba una ecuación para el proceso de acoplamiento y calcule la constante de equilibrio para la reacción acoplada.

18.69 El motor de un automóvil que pesa 1 200 kg se diseñó para funcionar con octano (C_8H_{18}), cuya entalpía de combustión es 5 510 kJ/mol. Si el automóvil sube por una pendiente, calcule la altura máxima (en metros) a la cual puede llegar el automóvil con 1.0 galón del combustible. Suponga que la temperatura de los cilindros del motor es 2 200°C y la temperatura de salida es 760°C e ignore cualquier forma de fricción. La masa de 1 galón de combustible es 3.1 kg. [*Sugerencia*: vea la sección "La química en acción" de la página 748. El trabajo realizado por un automóvil en marcha sobre una distancia vertical es *mgh*, domde *m* es la masa del automóvil en kg, *g* es la aceleración debida a la gravedad (9.81 m/s^2) y *h* es la altura, en metros.]

18.70 Se encontró que la entropía de un cristal de monóxido de carbono (CO) es mayor que cero en el cero absoluto de temperatura. Proporcione dos posibles explicaciones para esta observación.

18.71 *a*) A través de los años han habido numerosas declaraciones respecto de "máquinas de movimiento perpetuo", máquinas que producen trabajo útil sin insumo alguno de energía. Explique por qué la primera ley de la termodinámica no permite la posibilidad de que existan dichas máquinas. *b*) Otra clase de máquina, denominada algunas veces de "movimiento perpetuo de segunda clase", opera como sigue. Suponga que un trasatlántico navega tomando agua del océano y de la que obtiene calor, que convierte en energía eléctrica con la cual se mueve el barco y regresa el agua al océano. Este proceso no viola la primera ley de la termodinámica, ya que no se crea energía, pues la energía del océano simplemente se convierte en energía eléctrica. Muestre mediante la segunda ley de la termodinámica que no es posible la construcción de dicha máquina.

18.72 La serie de actividad del capítulo 4 muestra que la reacción *a*) es espontánea mientras que la reacción *b*) no es espontánea, a 25°C:



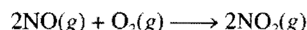
a) $Fe(s) + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$



b) $Cu(s) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + H_2(g)$

Utilice los datos del apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio de estas reacciones y confirme que la serie de actividad es correcta.

18.73 La constante de velocidad para la reacción elemental



$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

es $7.1 \times 10^9/M^2 \cdot s$ a 25°C. ¿Cuál es la constante de velocidad para la reacción inversa a la misma temperatura?

18.74 Se ha descrito la siguiente reacción como la causante de los depósitos de azufre que se forman en las zonas volcánicas (véase la página 712):



$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3S(s) + 2H_2O(g)$$

También se puede utilizar para eliminar el SO_2 de la salida de gases de las plantas generadoras de energía. *a*) Identifique a qué tipo de reacción redox representa. *b*) Calcule la constante de equilibrio (K_P) a 25°C y comente si realmente se puede utilizar este método para eliminar el SO_2. *c*) ¿Este procedimiento sería más o menos efectivo a una temperatura mayor?

18.75 Describa dos formas para medir ΔG° de una reacción.

18.76 La siguiente reacción representa la eliminación del ozono en la estratosfera:

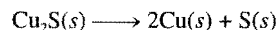


$$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción. En vista de la magnitud de la constante de equilibrio, explique por qué esta reacción no se considera como la mayor causa de la disminución del ozono, en ausencia de contaminantes generados por el hombre, como los óxidos de nitrógeno y los CFC. Suponga que la temperatura de la estratosfera es de −30°C y ΔG_f° es independiente de la temperatura.

18.77 Un cubo de hielo de 74.6 g flota en el océano Ártico. La temperatura y la presión del sistema y los alrededores son de 1 atm y 0°C. Calcule ΔS_{sist}, ΔS_{alred} y ΔS_{univ} para la fusión del cubo de hielo. A partir de ΔS_{univ}, ¿qué se concluye respecto de la naturaleza del proceso? (El calor molar de fusión del agua es 6.01 kJ/mol.)

18.78 Comente la posibilidad de extraer cobre por el calentamiento del mineral calcocita (Cu_2S):

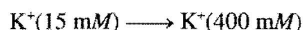


$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2Cu(s) + S(s)$$

Calcule ΔG° para la reacción total si el proceso anterior se acopla con la conversión de azufre a dióxido de azufre. Se sabe que $\Delta G_f^\circ(Cu_2S) = -86.1$ kJ/mol.

18.79 El transporte activo es un proceso mediante el cual se transfiere una sustancia desde una región de menor concentración hacia una de mayor concentración. Éste es un proceso

no espontáneo y se debe acoplar con un proceso espontáneo, como la hidrólisis del ATP. Las concentraciones de los iones K^+ en el plasma sanguíneo y en las células nerviosas son 15 mM y 400 mM, respectivamente (1 mM = 1×10^{-3} M). Utilice la ecuación (18.9) para calcular ΔG para el proceso a la temperatura fisiológica de 37°C:



$$K^+(15\ mM) \longrightarrow K^+(400\ mM)$$

En este cálculo, el término $\Delta G°$ se puede igualar a cero. ¿Cómo se justifica esto?

18.80 Se necesitan grandes cantidades de hidrógeno para la síntesis de amoniaco. En un método para obtener hidrógeno se incluye la reacción entre el monóxido de carbono y vapor de agua a 300°C en presencia de un catalizador de cobre-zinc:



$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción y la temperatura a la cual se favorece la formación de CO y H_2O. ¿Se obtendrá una K_P mayor, a la misma temperatura, si se utiliza un catalizador más eficiente?

18.81 Considere dos ácidos carboxílicos (ácidos que contienen el grupo —COOH): CH_3COOH (ácido acético, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) y $CH_2ClCOOH$ (ácido cloroacético, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$). *a)* Calcule $\Delta G°$ para la ionización de estos ácidos a 25°C. *b)* A partir de la ecuación $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, se observa que el término entalpía ($\Delta H°$) y el término de la temperatura que multiplica a la entropía ($T\Delta S°$) contribuyen al valor del término $\Delta G°$. A continuación se muestran estas contribuciones para los dos ácidos:

	$\Delta H°$ (kJ)	$T\Delta S°$ (kJ)
CH_3COOH	−0.57	−27.6
$CH_2ClCOOH$	−4.7	−21.1

¿Cuál es el término dominante en la determinación del valor de $\Delta G°$ (y, por tanto, de la K_a del ácido)? *c)* ¿Qué proceso contribuye al valor de $\Delta H°$? (Considere la ionización de los ácidos como una reacción ácido-base de Brønsted.) *d)* Explique por qué $T\Delta S°$ es más negativa para CH_3COOH.

18.82 Muchos hidrocarburos existen como isómeros estructurales, que son compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras. Por ejemplo, tanto el butano como el isobutano tienen como fórmula molecular C_4H_{10} (véase el problema 11.19 de la página 460). Calcule el porcentaje molar de estas moléculas en una mezcla en equilibrio a 25°C, a partir de que la energía libre estándar de formación del butano es −15.9 kJ/mol y la del isobutano es −18.0 kJ/mol. ¿El resultado está de acuerdo con el hecho de que los hidrocarburos de cadena lineal (es decir, hidrocarburos en los que los átomos de C están unidos en línea) son menos estables que los hidrocarburos con cadenas ramificadas?

18.83 Una banda de hule se estira de manera vertical, por el peso de un objeto sujeto en un extremo mientras se le sostiene con la mano por el otro extremo. Al calentar la banda de hule con un secador de cabello se observa que disminuye ligeramente su longitud. Haga un análisis termodinámico sobre este comportamiento. (*Sugerencia*: véase la sección "La química en acción" de la página 756.)

18.84 Una de las etapas en la extracción del hierro a partir del mineral (FeO) es la reducción del óxido de hierro(II) mediante el monóxido de carbono a 900°C:



$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

Si se hace reaccionar CO con un exceso de FeO, calcule las fracciones molares de CO y CO_2 en el equilibrio. Haga cualquier suposición.

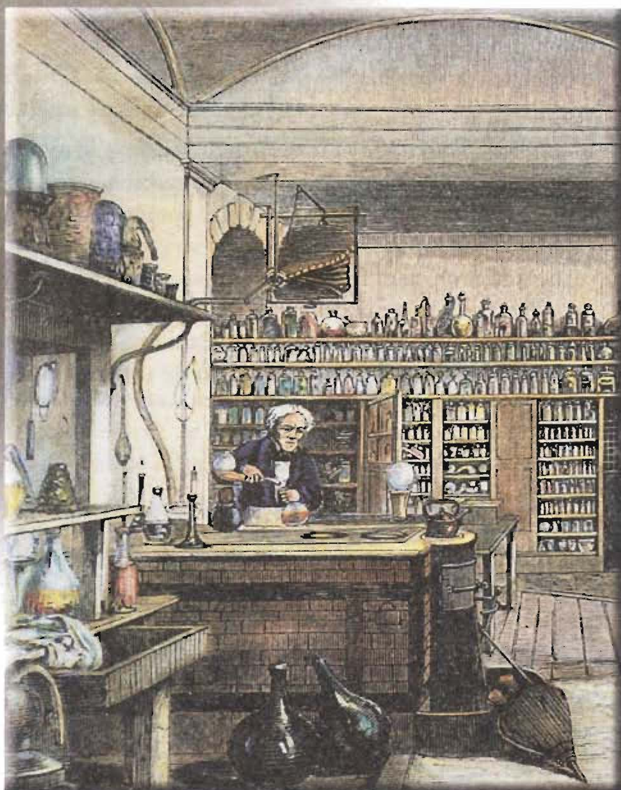
18.85 Obtenga la siguiente ecuación

$$\Delta G = RT \ln (Q/K)$$

donde Q es el cociente de reacción, y describa cómo se puede utilizar para predecir la espontaneidad de una reacción.

Respuestas de los ejercicios

18.1 *a)* La entropía disminuye, *b)* la entropía disminuye, *c)* la entropía aumenta, *d)* la entropía aumenta. **18.2** *a)* −173.6 J/K, *b)* −139.8 J/K, *c)* 215.3 J/K. **18.3** *a)* $\Delta S > 0$, *b)* $\Delta S < 0$, *c)* $\Delta S \approx 0$. **18.4** *a)* −106.4 kJ, *b)* −2 935.0 kJ. **18.5** $\Delta S_{fusión}$ = 16 J/K · mol; $\Delta S_{evaporación}$ = 72 J/K · mol. **18.6** 1.93×10^{57}. **18.7** 33 kJ/mol. **18.8** ΔG = 0.97 kJ/mol; la dirección es de derecha a izquierda.



Michael Faraday, el padre de la electroquímica, trabajando en su laboratorio.

CAPÍTULO 19

Electroquímica

Introducción

La energía eléctrica es una de las formas de energía de mayor importancia práctica para la vida contemporánea. Un día sin energía eléctrica, ya sea por fallas de la compañía que suministra la luz o por falta de baterías, es inconcebible en nuestra sociedad tecnológica. El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química es la electroquímica.

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química. A este último proceso se le conoce como electrólisis.

En este capítulo se explican los fundamentos y las aplicaciones de las celdas (pilas) electroquímicas, la termodinámica de las reacciones electroquímicas y las causas y la prevención de la corrosión por medios electroquímicos. También se analizan algunos procesos electrolíticos simples y los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

19.1 Reacciones redox

*La **electroquímica** es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química.* Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química. Aunque las reacciones redox se estudiaron en el capítulo 4, es conveniente revisar algunos de los conceptos básicos que vuelven a aparecer en el presente capítulo.

En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra. La reacción entre el magnesio metálico y el ácido clorhídrico es un ejemplo de una reacción redox:



$$\overset{0}{Mg}(s) + 2\overset{+1}{H}Cl(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}Cl_2(ac) + \overset{0}{H}_2(g)$$

Recuerde que los números que aparecen encima de los símbolos de los elementos indican sus números de oxidación. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se distingue por un aumento en su número de oxidación. La reducción de un elemento implica una disminución en su número de oxidación debida a la ganancia de electrones. En la reacción anterior, el Mg metálico se oxida y los iones H^+ se reducen; los iones Cl^- son espectadores.

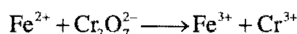
Balanceo de las ecuaciones redox

Las ecuaciones para las reacciones redox como la anterior son relativamente fáciles de balancear. Sin embargo, en la práctica nos enfrentamos con reacciones redox más complejas en las que participan oxianiones tales como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), permanganato (MnO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}). En principio, es posible balancear cualquier reacción redox utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7, pero, si se emplean los métodos especiales para manejar las reacciones redox, es más fácil visualizar los procesos de transferencia de electrones. En esta sección se analizará uno de ellos, el llamado *método del ion-electrón.* En este método, la reacción global se divide en dos semirreacciones: la reacción de oxidación y la de reducción. Las ecuaciones de estas dos semirreacciones se balancean por separado y luego se suman para obtener la ecuación global balanceada.



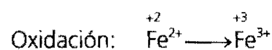
Suponga que se pide balancear la ecuación que representa la oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} por iones dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) en medio ácido, si se sabe que los iones $Cr_2O_7^{2-}$ se reducen a iones Cr^{3+}. Para balancear la ecuación se siguen los pasos siguientes:

Paso 1: Escriba la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.

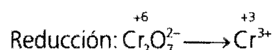


$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Paso 2. La ecuación se divide en dos semirreacciones.



$$\text{Oxidación:} \quad \overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}}$$



$$\text{Reducción:} \quad \overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-} \longrightarrow \overset{+3}{Cr^{3+}}$$

Paso 3. En cada semirreacción se balancean los átomos distintos de O y H.

La semirreacción de oxidación ya tiene balanceados los átomos de Fe. Para balancear los átomos de Cr, el Cr^{3+} se multiplica por dos en la semirreacción de reducción.



$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$$

Paso 4. En las reacciones que se llevan a cabo en medio ácido, para balancear los átomos de O se agrega H_2O y para balancear los átomos de H se agrega H^+.

Como la reacción transcurre en medio ácido, se agregan siete moléculas de H_2O al lado derecho de la semirreacción de reducción para balancear los átomos de O:



$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

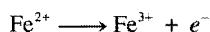
Para balancear los átomos de H, se agregan 14 iones H^+ al lado izquierdo de la ecuación:



$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 5. Para balancear las cargas se añaden electrones a un lado de cada semirreacción. Si es necesario, se iguala el número de electrones en las dos semirreacciones multiplicando una de ellas o ambas por los coeficientes apropiados.

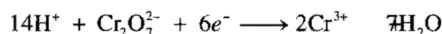
Para la semirreacción de oxidación se escribe



$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

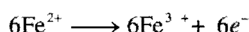
Se añade un electrón al lado derecho para que haya una carga de 2+ a cada lado de la semirreacción.

En la semirreacción de reducción hay 12 cargas netas positivas del lado izquierdo y sólo seis cargas positivas del lado derecho. Por tanto, se agregan seis electrones a la izquierda.



$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} \quad 7H_2O$$

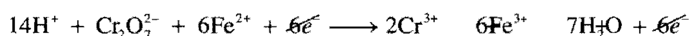
Para igualar el número de electrones en ambas semirreacciones, la semirreacción de oxidación se multiplica por seis:



$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$

Paso 6. Se suman las dos semirreacciones y se balancea la ecuación final por inspección. Los electrones a ambos lados de la ecuación se deben cancelar.

Al sumar las dos semirreacciones se obtiene



$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + \cancel{6e^-} \longrightarrow 2Cr^{3+} \quad 6Fe^{3+} \quad 7H_2O + \cancel{6e^-}$$

Los electrones se cancelan, y queda únicamente la ecuación iónica neta balanceada:



$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} \quad 6Fe^{3+} \quad 7H_2O$$

Paso 7. Se verifica que la ecuación contenga los mismos tipo y número de átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.

La inspección final muestra que la ecuación resultante está "atómica" y "eléctricamente" balanceada.

En las reacciones en medio alcalino, los átomos se balancean como se hizo en el paso 4 para un medio ácido. Luego, por cada ion H^+ se debe agregar un número igual de iones OH^- *en ambos* lados de la ecuación. En el mismo lado de la ecuación donde aparezcan iones H^+ y OH^-, éstos se pueden combinar para dar agua. El ejemplo siguiente muestra el uso de este procedimiento.

Ejemplo 19.1 Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion permanganato (MnO_4^-) en una disolución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso(IV) (MnO_2).

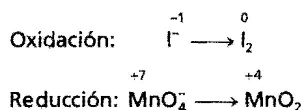
Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento para las reacciones en medio alcalino.

Paso 1: La ecuación sin balancear es



$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

Paso 2: Las dos semirreacciones son



$$\text{Oxidación:} \quad \overset{-1}{I^-} \longrightarrow \overset{0}{I_2}$$

$$\text{Reducción:} \quad \overset{+7}{Mn}O_4^- \longrightarrow \overset{+4}{Mn}O_2$$

Paso 3: Se balancean los átomos de I en la semirreacción de oxidación:



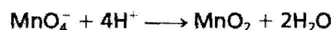
$$2I^- \longrightarrow I_2$$

Paso 4: En la semirreacción de reducción, se añaden dos moléculas de H_2O del lado derecho de la ecuación para balancear los átomos de O:



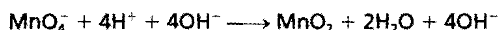
$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Para balancear los átomos de H, se añaden cuatro iones H^+ del lado izquierdo de la ecuación:



$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Como la reacción se lleva a cabo en medio básico y hay cuatro iones H^+, se añaden cuatro iones OH^- en ambos lados de la ecuación:



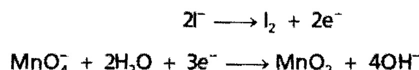
$$MnO_4^- + 4H^+ + 4OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O + 4OH^-$$

Se combinan los iones H^+ y OH^- para formar H_2O y se cancelan $2H_2O$ en ambos lados de la ecuación:



$$MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

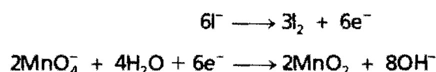
Paso 5: Enseguida se balancean las cargas de las dos semirreacciones de la siguiente manera:



$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

Para igualar el número de electrones, la semirreacción de oxidación se multiplica por tres y la semirreacción de reducción se multiplica por dos:



$$6I^- \longrightarrow 3I_2 + 6e^-$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 6e^- \longrightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$$

Paso 6: Las dos semirreacciones se suman para dar



$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O + \cancel{6e^-} \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^- + \cancel{6e^-}$$

Al cancelar los electrones en ambos lados se obtiene



$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$

Problemas similares: 19.1, 9.2.

Paso 7: Se verifica que la ecuación quede balanceada en términos de átomos y de cargas.

Ejercicio Balancee de la siguiente ecuación la reacción en medio ácido por el método del ion electrón:



$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

19.2 Celdas electroquímicas

En la sección 4.4 se vio que al sumergir una pieza de zinc metálico en una disolución de $CuSO_4$, el metal se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico (véase la figura 4.9):



$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Zn) al agente oxidante (Cu^{2+}) en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (por ejemplo, un alambre metálico). A medida que progresa la reacción, se establece un flujo constante de electrones que genera electricidad (esto es, produce trabajo eléctrico como el que impulsa a un motor).

Una ***celda electroquímica*** *es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea.* (Esta celda también se conoce como *celda galvánica* o *voltaica*, en honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo.) Los componentes fundamentales de las celdas electroquímicas se ilustran en la figura 19.1. Una barra de zinc metálico se sumer-


Celdas galvánicas

Voltímetro

e^- e^-

Ánodo de zinc

Cátodo de cobre

$\leftarrow Cl^-$ $K^+ \rightarrow$

Puente salino

Tapones de algodón

SO_4^{2-} Zn^{2+} Cu^{2+} SO_4^{2-}

Disolución de $ZnSO_4$

Disolución de $CuSO_4$

$2e^-$ Zn Zn^{2+}

Cu^{2+} $2e^-$

El Zn se oxida a Zn^{2+} en el ánodo.

$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$

El Cu^{2+} se reduce a Cu en el cátodo.

$2e^- + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Cu(s)$

Reacción neta

$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$

FIGURA 19.1 *Una celda electroquímica. El puente salino (un tubo en U invertido) contiene una disolución de KCl que proporciona un medio conductor eléctrico entre las dos disoluciones. Los orificios del tubo en U se taponan con bolas de algodón para evitar que la disolución de KCl fluya hacia los recipientes, al tiempo que se permite el paso de aniones y cationes. Los electrones fluyen por afuera desde el electrodo de Zn (el ánodo) hacia el electrodo de Cu (el cátodo).*

ge en una disolución de $ZnSO_4$ y una barra de cobre se sumerge en una disolución de $CuSO_4$. El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn^{2+} y la reducción de Cu^{2+} a Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo. Las barras de zinc y cobre serían los *electrodos*. Esta distribución particular de electrodos (Zn y Cu) y de disoluciones ($ZnSO_4$ y $CuSO_4$) se conoce como celda de Daniell. En una celda electroquímica, el ***ánodo*** es, por definición, *el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación,* y el ***cátodo*** es *el electrodo donde se efectúa la reducción.*

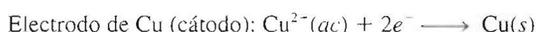
Alfabéticamente, el ánodo precede al cátodo y la oxidación precede a la reducción. En consecuencia, en el ánodo es donde sucede la oxidación y en el cátodo la reducción.

En la celda de Daniell, *las reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos,* es decir, las ***reacciones de semicelda***, son

Las reacciones de semicelda son semejantes a las semirreacciones discutidas anteriormente.



$$\text{Electrodo de Zn (ánodo):} \qquad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$$



$$\text{Electrodo de Cu (cátodo):} \quad Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Observe que los iones Cu^{2+} reaccionarán directamente con la barra de zinc, a menos que las disoluciones estén separadas:



$$Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$$

pero no se obtendría trabajo eléctrico útil.

Para completar el circuito eléctrico, las disoluciones se deben conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los cationes y aniones desde un compartimiento al otro. Este requisito se cumple con un *puente salino*, que en su forma más simple es un tubo en forma de U invertida lleno con una disolución de un electrólito inerte como KCl o NH_4NO_3, cuyos iones no reaccionarán con los iones de la disolución o con los electrodos (véase la figura 19.1). Durante el curso de la reacción redox global, los electrones fluyen externamente desde el ánodo (electrodo de Zn) hacia el cátodo (electrodo de Cu) a través del alambre conductor y del voltímetro. En la solución, los cationes (Zn^{2+}, Cu^{2+} y K^+) se mueven hacia el cátodo y los aniones (SO_4^{2-} y Cl^-) se dirigen hacia el ánodo. Sin el puente salino, pronto se acumularían cargas positivas en el compartimiento del ánodo (por la formación de iones Zn^{2+}) y cargas negativas en el del cátodo (cuando parte de los iones Cu^{2+} se reduzcan a Cu), impidiendo que la celda funcione.

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional, o al flujo de gas desde una zona de presión elevada a una de presión baja. La *diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo* se mide en forma experimental con un voltímetro (figura 19.2), donde la lectura (en voltios) es el ***voltaje de la celda***. Éste

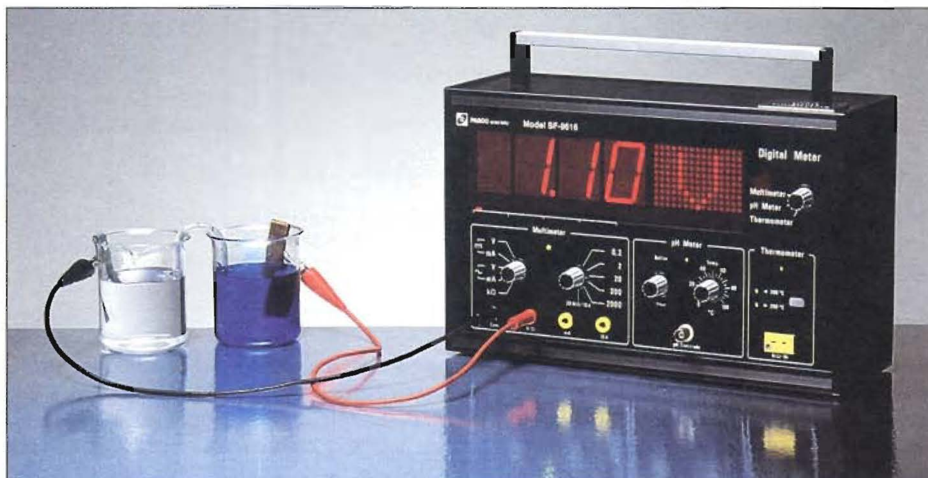
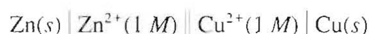


FIGURA 19.2 *Dispositivo experimental de la celda electroquímica descrita en la figura 19.1. Observe que el tubo en U (el puente salino) conecta a los dos vasos. Cuando las concentraciones de $ZnSO_4$ y $CuSO_4$ son 1 molar (1 M) a 25°C, el voltaje de la celda es 1.10 V.*

también se denomina con los términos de ***fuerza electromotriz*** o ***fem (E)*** y *potencial de celda*. Más adelante se verá que el voltaje de una celda depende no sólo de la naturaleza de los electrodos y de los iones, sino también de sus concentraciones y de la temperatura a la cual funciona la celda.

La notación convencional para representar las celdas electroquímicas es un *diagrama de celda*. Para la celda de Daniell que se ilustra en la figura 19.1, y suponiendo que las concentraciones de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} son 1 M, el diagrama de la celda es:



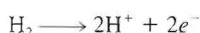
$$Zn(s) \mid Zn^{2+}(1\ M) \parallel Cu^{2+}(1\ M) \mid Cu(s)$$

La línea vertical simple representa los límites de las fases. Por ejemplo, el electrodo de zinc es un sólido y los iones Zn^{2+} (del $ZnSO_4$) están en disolución. Para representar el límite de las fases se traza una línea entre Zn y Zn^{2+}. La doble línea vertical representa el puente salino. Por convención, el ánodo se escribe primero a la izquierda y los demás componentes aparecen en el mismo orden en que se encontrarían al moverse del ánodo al cátodo.

19.3 Potenciales estándares de electrodo

Cuando las concentraciones de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} son 1.0 M, el voltaje o fem de la celda de Daniell es 1.10 V a 25°C (véase la figura 19.2). Este voltaje debe tener una relación directa con las reacciones redox, pero ¿cómo? Así como la reacción global de la celda puede considerarse como la suma de dos reacciones de semicelda, es posible tratar la fem medida en la celda como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu. Conociendo uno de ellos, el otro se obtiene por sustracción (de 1.10 V). Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero si arbitrariamente se asigna el valor de cero a un electrodo particular éste se puede usar para determinar los potenciales relativos de otros electrodos. El electrodo de hidrógeno que se muestra en la figura 19.3 sirve de referencia para este fin. En una disolución de ácido clorhídrico se burbujea hidrógeno gaseoso a 25°C. El electrodo de platino tiene dos funciones. Primero, proporciona la superficie en la que pueden disociarse las moléculas de hidrógeno:

La elección de una referencia arbitraria para medir el potencial de electrodo es análoga a tomar la superficie del océano como referencia para la altitud, a la que se asigna un valor de cero metros; por tanto, cualquier altitud en la Tierra se define como un cierto número de metros por arriba o por debajo del nivel del mar.

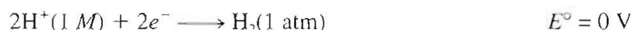


$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Segundo, sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

En condiciones de estado estándar (cuando la presión de H_2 es 1 atm y la concentración de la disolución de HCl es 1 M), el potencial para la reducción de H^+ a 25°C se define *exactamente* como cero:

Los estados estándares se definen en la tabla 18.2.



$$2H^+(1\ M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1\ atm) \qquad E° = 0\ V$$

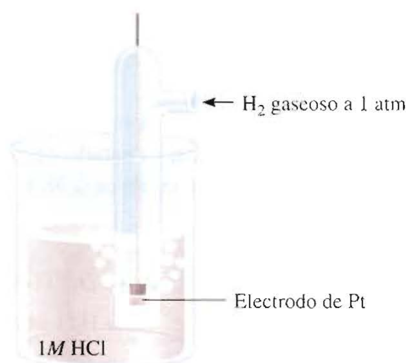


FIGURA 19.3 *Un electrodo de hidrógeno operando en condiciones de estado estándar. El hidrógeno gaseoso se burbujea a una presión de 1 atm en una disolución de HCl 1 M. El electrodo de platino es parte del electrodo de hidrógeno.*

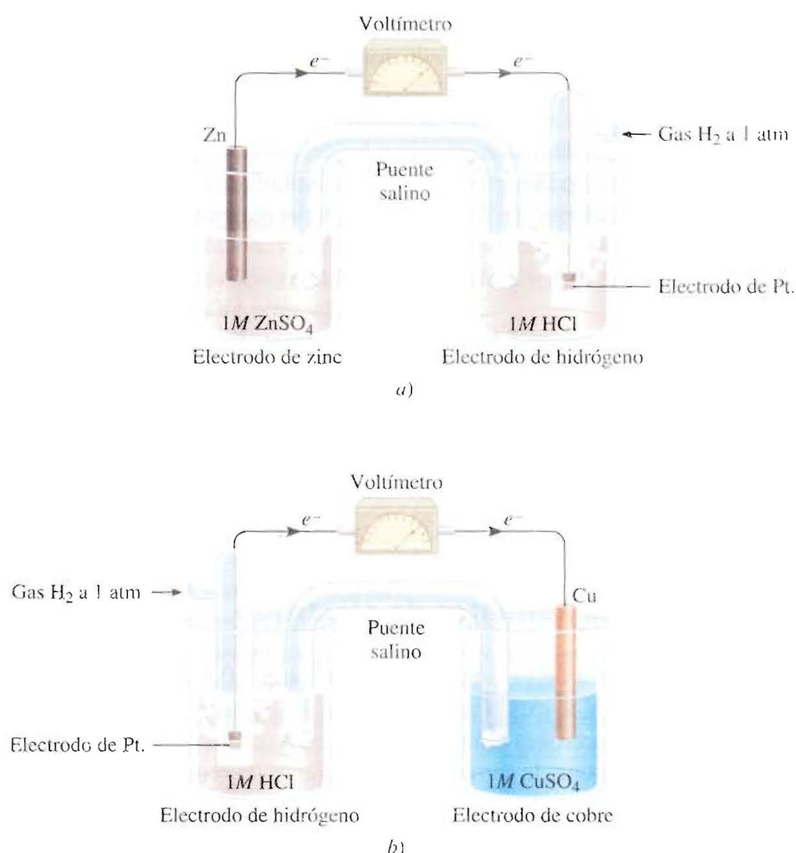
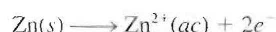


FIGURA 19.4 *a) Una celda que consta de un electrodo de zinc y de un electrodo de hidrógeno. b) Una celda compuesta de un electrodo de cobre y de un electrodo de hidrógeno. Las dos celdas operan en condiciones estándares. Observe que el EEH actúa como cátodo en a) y como ánodo en b).*

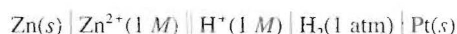
El exponente "°" denota condiciones de estado estándar, y $E°$ es el ***potencial estándar de reducción***, o *el voltaje en un electrodo asociado con una reacción de reducción cuando todos los solutos son 1 M y todos los gases están a 1 atm.* Así, el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es cero. El electrodo de hidrógeno se conoce como *electrodo estándar de hidrógeno (EEH).*

El EEH sirve para medir los potenciales de otros electrodos. Por ejemplo, la celda electroquímica de la figura 19.4*a* tiene un electrodo de zinc y un EEH. Aquí, el electrodo de zinc es el ánodo y el EEH es el cátodo. Esto se deduce porque la masa del electrodo de zinc disminuye durante la operación de la celda, que es congruente con la pérdida de zinc hacia la disolución debida a la reacción de oxidación:



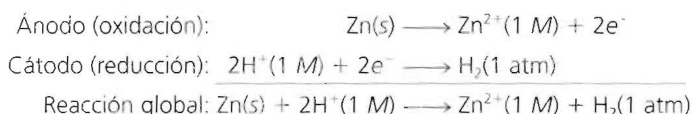
$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$$

El diagrama de la celda es



$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(1\,M)\,||\,H^+(1\,M)\,|\,H_2(1\text{ atm})\,|\,Pt(s)$$

Como ya se dijo, el electrodo de Pt proporciona la superficie en la que se lleva a cabo la reducción. Cuando todos los reactivos están en su estado estándar (es decir, el H_2 está a 1 atm y los iones H^+ y Zn^{2+} a 1 M), la fem de la celda es 0.76 V a 25°C. Las reacciones de semicelda se escriben de la forma siguiente:



$$\begin{aligned} &\text{Ánodo (oxidación):} && Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(1\,M) + 2e^- \\ &\text{Cátodo (reducción):} && 2H^+(1\,M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1\text{ atm}) \\ &\text{Reacción global:} && Zn(s) + 2H^+(1\,M) \longrightarrow Zn^{2+}(1\,M) + H_2(1\text{ atm}) \end{aligned}$$

Por convención, la ***fem estándar*** de la celda, E°_{celda}, que resulta de las contribuciones del ánodo y del cátodo, está dada por

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \tag{19.1}$$

donde $E^\circ_{\text{cátodo}}$ y $E^\circ_{\text{ánodo}}$ son los potenciales estándares de reducción de los electrodos. La celda de Zn-EEH se escribe como

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$
$$0.76\ \text{V} = 0 - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$

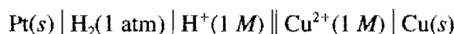
El subíndice H^+/H_2 representa $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ y el subíndice Zn^{2+}/Zn representa la reacción $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$. Por tanto, el potencial estándar de reducción del zinc, $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$, es −0.76 V.

El potencial estándar de reducción del cobre se obtiene de la misma manera, con una celda formada por un electrodo de cobre y un EEH (figura 19.4*b*). En este caso, el electrodo de cobre es el cátodo, porque aumenta su masa durante la operación de la celda, como predice la reacción de reducción:



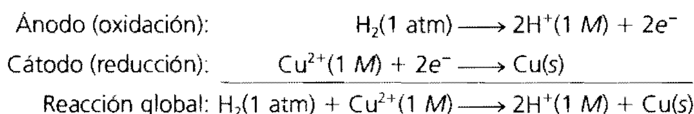
$$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

El diagrama de la celda es



$$Pt(s)\,|\,H_2(1\ \text{atm})\,|\,H^+(1\ M)\,\|\,Cu^{2+}(1\ M)\,|\,Cu(s)$$

y las reacciones de semicelda son



Ánodo (oxidación): $H_2(1\ \text{atm}) \longrightarrow 2H^+(1\ M) + 2e^-$

Cátodo (reducción): $Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

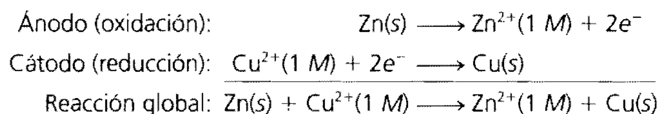
Reacción global: $H_2(1\ \text{atm}) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow 2H^+(1\ M) + Cu(s)$

En condiciones de estado estándar y a 25°C, la fem de la celda es 0.34 V, así que se escribe

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$
$$0.34\ \text{V} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{H^+/H_2}$$
$$= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - 0$$

En este caso, el potencial estándar de reducción del cobre $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$, es 0.34 V, donde el subíndice representa la reacción $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.

Para la celda de Daniell representada en la figura 19.1, ahora es posible escribir:



Ánodo (oxidación): $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + 2e^-$

Cátodo (reducción): $Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

Reacción global: $Zn(s) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + Cu(s)$

La fem de la celda es:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$
$$= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$
$$= 0.34\ \text{V} - (-0.76\ \text{V})$$
$$= 1.10\ \text{V}$$

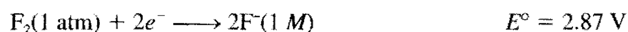
Este ejemplo muestra cómo utilizar el *signo* de la fem de una celda para predecir si una reacción redox es espontánea. En condiciones de estado estándar para reactivos y productos, la reacción redox es espontánea, tal como se escribe, si la fem estándar de la celda es positiva. Si la fem es negativa, la reacción es espontánea en la dirección opuesta. Es importante recordar que un E°_{celda} negativo *no* significa que una reacción redox no va a suceder al mezclar los reactivos en concentración 1 *M*. Tan sólo indica que el equilibrio de la reacción estará desplazado a la izquierda. Más adelante se estudia en este capítulo la relación entre E°_{celda}, ΔG° y K.

Los potenciales estándar de reducción de varias reacciones de semicelda se dan en la tabla 19.1. Por definición, el E° del EEH tiene un valor de 0.00 V. Por debajo del EEH aumentan los potenciales estándares negativos, y por arriba de él aumentan los potenciales estándares positivos. En los cálculos, es importante entender los siguientes puntos acerca de esta tabla:

La serie de actividad de la figura 4.15 se basa en los datos que se dan en la tabla 19.1.



- El valor de E° se aplica a las reacciones de semicelda que se leen de izquierda a derecha.
- Cuanto más positivo sea el E°, mayor será la tendencia de la sustancia a reducirse. Por ejemplo, el E° de la reacción de semicelda



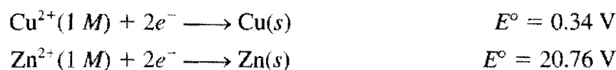
$$F_2(1\ \text{atm}) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(1\ M) \qquad E^\circ = 2.87\ \text{V}$$

es el valor de E° positivo más alto de todas las reacciones de semicelda. Así que el F_2 es el agente oxidante *más fuerte*, porque es el que tiene más tendencia a reducirse. En el otro extremo, se encuentra la semirreacción



$$Li^+(1\ M) + e^- \longrightarrow Li(s) \qquad E^\circ = -3.05\ \text{V}$$

que tiene el valor de E° más negativo. Por lo que el Li^+ es el agente oxidante *más débil*, porque es la especie más difícil de reducir. Puesto de otro modo, se dice que el F^- es el agente reductor más débil y el Li metálico es el agente reductor más fuerte. En condiciones de estado estándar, la fuerza de los agentes oxidantes (las especies que están del lado izquierdo de las semirreacciones en la tabla 19.1) aumenta de abajo hacia arriba, y la de los agentes reductores (las especies que están al lado derecho de las semirreacciones) aumenta de arriba hacia abajo.
- Las reacciones de semicelda son reversibles. Dependiendo de las condiciones, cualquier electrodo puede actuar como cátodo o como ánodo. Antes se vio que el EEH es el cátodo (el H^+ se reduce a H_2) cuando se acopla con zinc en una celda, y se convierte en el ánodo de la celda (el H_2 se oxida a H^+) cuando está frente al cobre.
- En condiciones de estado estándar, cualquier especie que está a la izquierda en una reacción de semicelda dada reaccionará en forma espontánea con la especie que esté a la derecha en cualquier reacción de semicelda que se ubique *por debajo de ella* en la tabla 19.1. Este principio se llama a veces la *regla diagonal*. En la celda electroquímica de Daniell



$$Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ = 0.34\ \text{V}$$
$$Zn^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ = 20.76\ \text{V}$$

observamos que la sustancia que está a la izquierda en la primera reacción de semicelda es el Cu^{2+}, y la sustancia que está a la derecha en la segunda reacción de semicelda es el Zn. Por consiguiente, como se vio antes, el Zn reducirá espontáneamente al Cu^{2+} para formar Zn^{2+} y Cu.
- El cambio en los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda *no* afecta el valor de E° porque los potenciales de electrodo son propiedades intensivas.

Tabla 19.1 Potenciales estándares de r

Fuerza oxidante creciente (↑) — Fuerza reductora creciente (↓)

Semirreacción	$E°$(V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	+1.82
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^-$ —	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$	+1.70
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.61
$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^-$ —	+1.51
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$	+1.07
$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	+0.68
$MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$	+0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0.22
$SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	+0.15
$Sn^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.13
$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$Co^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	−0.31
$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Cr^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$	−0.83
$Mn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Be^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	−1.85
$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Sr^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2.89
$Ba^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.93
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05

** En todas las semirreacciones, la concentración de las especies disueltas es 1 M y la presión es de 1 atm para los gases. Éstos son los valores del estado estándar.*

Esto significa que el valor de $E°$ no se modifica por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de disolución. Por ejemplo,



$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\ M) \qquad E° = +0.53\ V$$

pero el $E°$ no cambia si la semirreacción se multiplica por dos:



$$2I_2(s) + 4e^- \longrightarrow 4I^-(1\ M) \qquad E° = +0.53\ V$$

- Al igual que ΔH, ΔG y ΔS, el signo de $E°$ cambia cuando se invierte la reacción, pero su magnitud permanece igual.

Como se muestra en los siguientes ejemplos, la tabla 19.1 permite predecir el resultado de las reacciones redox en condiciones de estado estándar, ya sea que se lleven a cabo en una celda electroquímica, donde los agentes oxidante y reductor están físicamente separados, o en un vaso de precipitados, donde los reactivos están mezclados.

Ejemplo 19.2 Prediga lo que sucederá si se añade bromo molecular (Br_2) a una disolución que contenga NaCl y NaI a 25°C. Suponga que todas las especies están en su estado estándar.

Razonamiento y solución Para predecir cuál reacción redox se llevará a cabo, se deben comparar los potenciales estándares de reducción de las siguientes reacciones de semicelda:



$$Cl_2(1\ atm) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(1\ M) \qquad E° = 1.36\ V$$

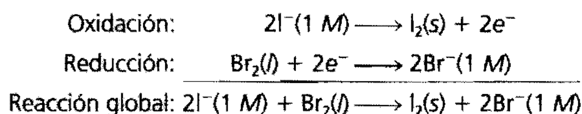


$$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M) \qquad E° = 1.07\ V$$



$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\ M) \qquad E° = 0.53\ V$$

Aplicando la regla diagonal, se ve que el Br_2 oxidará al I^-, pero no al Cl^-; por tanto, la única reacción redox que ocurrirá en condiciones de estado estándar es



$$\begin{aligned} &\text{Oxidación:} && 2I^-(1\ M) \longrightarrow I_2(s) + 2e^- \\ &\text{Reducción:} && Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M) \\ &\text{Reacción global:} && 2I^-(1\ M) + Br_2(l) \longrightarrow I_2(s) + 2Br^-(1\ M) \end{aligned}$$

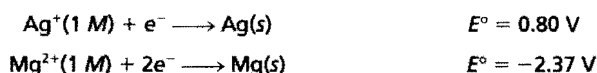
Comentario Observe que los iones Na^+ son inertes y no intervienen en la reacción redox.

Problemas similares: 19.14, 19.17.

Ejercicio ¿El Sn puede reducir al $Zn^{2+}(ac)$ en condiciones de estado estándar?

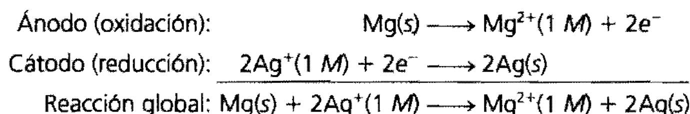
Ejemplo 19.3 Una celda galvánica se compone de un electrodo de Mg en una disolución 1.0 *M* de $Mg(NO_3)_2$ y un electrodo de Ag en una disolución 1.0 *M* de $AgNO_3$. Calcule la fem estándar de esta celda electroquímica a 25°C.

Razonamiento y solución En la tabla 19.1 se encuentran los potenciales estándares de reducción de los dos electrodos:



$$Ag^{+}(1\ M) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) \qquad E^\circ = 0.80\ V$$
$$Mg^{2+}(1\ M) + 2e^{-} \longrightarrow Mg(s) \qquad E^\circ = -2.37\ V$$

Aplicando la regla diagonal, se ve que la Ag^{+} oxidará al Mg:



$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(1\ M) + 2e^{-}$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2Ag^{+}(1\ M) + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag(s)$$
$$\text{Reacción global:} \quad Mg(s) + 2Ag^{+}(1\ M) \longrightarrow Mg^{2+}(1\ M) + 2Ag(s)$$

Observe que la reacción de reducción de la Ag^{+} se multiplicó por dos para balancear la ecuación global. Esto es válido porque al ser E° una propiedad intensiva, su valor no se modifica con este procedimiento. La fem de la celda se calcula por medio de la ecuación (19.1) y la tabla 19.1:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= E^\circ_{Ag^{+}/Ag} - E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} \\ &= 0.80\ V - (-2.37\ V) \\ &= 3.17\ V \end{aligned}$$

Comentario El valor positivo de E° indica que la reacción de la celda es espontánea.

Problemas similares: 19.11, 19.12.

Ejercicio ¿Cuál es la fem estándar de una celda electroquímica compuesta de un electrodo de Cd en una disolución de $Cd(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de Cr en una disolución de $Cr(NO_3)_3$ 1.0 *M*?

19.4 Espontaneidad de las reacciones redox

El siguiente paso es ver cómo se relaciona el E°_{celda} con algunas cantidades termodinámicas, tales como ΔG° y K. En una celda electroquímica, la energía química se transforma en energía eléctrica que, en este caso, es el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica total (en culombios) que pasa a través de la celda:

$$\begin{aligned} \text{energía eléctrica} &= \text{voltios} \times \text{culombios} \\ &= \text{joules} \end{aligned}$$

La carga total está determinada por el número de moles de electrones (n) que pasan a través del circuito. Por definición:

n es el número de moles de electrones transferidos entre el agente reductor y el agente oxidante en la ecuación de la reacción redox global.

$$\text{carga total} = nF$$

donde F, la constante de Faraday,[1] es la carga eléctrica contenida en 1 mol de electrones. Experimentalmente se ha encontrado que ***1 faraday** equivale a 96 485.3 culombios,* o 96 500 culombios, redondeando a tres cifras significativas. Así,

[1] Michael Faraday (1791-1867). Químico y físico inglés, a quien muchos consideran el científico experimental más grande del siglo XIX. Comenzó como aprendiz de encuadernador a la edad de 13 años, pero se interesó en la ciencia después de leer un libro de química. Faraday inventó el motor eléctrico y fue el primero en demostrar el principio que rige a los generadores eléctricos. Además de contribuir con aportaciones extraordinarias en los campos de la electricidad y el magnetismo, también incursionó en la actividad óptica y descubrió y le dio nombre al benceno.

$$1\ F = 96\,500\ \text{C/mol}$$

Puesto que

$$1\ \text{J} = 1\ \text{C} \times 1\ \text{V}$$

las unidades de faraday también se expresan como

$$1\ F = 96\,500\ \text{J/V} \cdot \text{mol}$$

La fem medida es el voltaje *máximo* que se puede alcanzar en la celda. Este valor permite calcular la cantidad máxima de energía eléctrica que es posible obtener de la reacción química. Esta energía se utiliza para hacer trabajo eléctrico (w_{ele}), así que

$$\begin{aligned} w_{\text{máx}} &= w_{\text{ele}} \\ &= -nFE_{\text{celda}} \end{aligned}$$

El signo convencional para el trabajo eléctrico es el mismo que el del trabajo *P-V* que se estudió en la sección 6.7.

donde $w_{\text{máx}}$ es la cantidad máxima de trabajo que se puede hacer. El signo negativo indica que el sistema hace el trabajo eléctrico sobre los alrededores. En el capítulo 18 se definió la energía libre como la energía disponible para hacer trabajo. Concretamente, el cambio de energía libre (ΔG) representa la cantidad máxima de trabajo útil que es posible obtener de una reacción:

$$\Delta G = w_{\text{máx}}$$

Por tanto, se escribe

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \tag{19.2}$$

Para un proceso espontáneo, n y F son cantidades positivas y ΔG es negativa, así que el E_{celda} debe ser positivo. Para las reacciones en las que los reactivos y productos están en sus estados estándares, la ecuación (19.2) se transforma en

Al igual que en las ecuaciones (18.9) y (18.10), las unidades de $\Delta G°$ y ΔG en las ecuaciones (19.2) y (19.3) son kJ/mol.

$$\Delta G° = -nFE°_{\text{celda}} \tag{19.3}$$

De nuevo, el $E°_{\text{celda}}$ es positivo para un proceso espontáneo.

Ahora se puede relacionar el $E°_{\text{celda}}$ con la constante de equilibrio (K) de una reacción redox. En la sección 18.5 se explicó que el cambio de energía libre estándar $\Delta G°$ de una reacción está relacionado con su constante de equilibrio de la forma siguiente [véase la ecuación (18.10)]:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

Por consiguiente, si se combinan las ecuaciones (19.3) y (18.10) se obtiene

$$-nFE°_{\text{celda}} = -RT \ln K$$

Resolviendo el $E°_{\text{celda}}$

$$E°_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF} \ln K \tag{19.4}$$

Cuando $T = 298$ K, la ecuación (19.4) se simplifica sustituyendo los valores de R y F:

$$\begin{aligned} E°_{\text{celda}} &= \frac{(8.314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})}{n(96\,500\ \text{J/V} \cdot \text{mol})} \ln K \\ &= \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln \text{K} \end{aligned} \tag{19.5}$$

Tabla 19.2 Relación entre $\Delta G°$, K y $E°_{celda}$

$\Delta G°$	K	$E°_{celda}$	Reacción en condiciones de estado estándar
Negativo	> 1	Positivo	Espontánea
0	= 1	0	En equilibrio
Positivo	< 1	Negativo	No es espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.

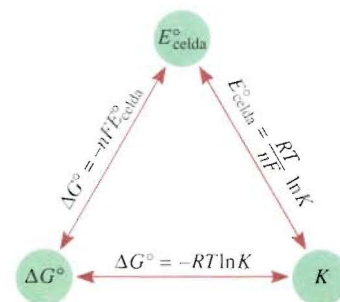


FIGURA 19.5 *Relación entre $E°_{celda}$, K y $\Delta G°$.*

Aplicando el logaritmo base 10, la ecuación (19.5) quedaría expresada como

$$E°_{celda} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \qquad (19.6)$$

Por tanto, si se conoce cualquiera de las tres cantidades $\Delta G°$, K o $E°_{celda}$, es posible calcular las otras dos con las ecuaciones (18.10), (19.3) o (19.4), como se muestra en la figura 19.5. En la tabla 19.2 se resumen las relaciones entre $\Delta G°$, K y $E°_{celda}$ que permiten establecer la espontaneidad de una reacción redox. Para simplificar, se omitirá el subíndice "celdas" en las expresiones $E°$ y E.

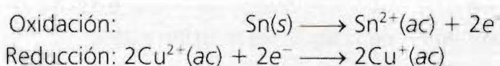
En los ejemplos 19.4 y 19.5 se aplica la ecuación (19.5).

Ejemplo 19.4 Calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente a 25°C:



$$Sn(s) + 2Cu^{2+}(ac) \rightleftharpoons Sn^{2+}(ac) + 2Cu^{+}(ac)$$

Razonamiento y solución Para calcular la constante de equilibrio se necesita conocer el $E°$ de la celda formada por los pares Sn^{2+}/Sn y Cu^{2+}/Cu. Las dos semirreacciones para el proceso global son



$$\text{Oxidación:} \quad Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Reducción:} \quad 2Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Cu^{+}(ac)$$

En la tabla 19.1 se encuentra que el $E°_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14$ V y $E°_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0.15$ V. Por tanto

$$E° = E°_{Cu^{2+}/Cu^+} - E°_{Sn^{2+}/Sn}$$
$$= 0.15 \text{ V} - (-0.14 \text{ V})$$
$$= 0.29 \text{ V}$$

Debido a que esta reacción no se realiza en una celda electroquímica, se omiten los términos $E_{cátodo}$ y $E_{ánodo}$.

La ecuación (19.5) se puede expresar como

$$\ln K = \frac{nE°}{0.0257 \text{ V}}$$

En la reacción global se encuentra que $n = 2$, por tanto

$$\ln K = \frac{(2)(0.29 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}} = 22.6$$
$$K = e^{22.6} = 6.5 \times 10^9$$

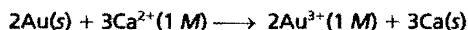
Problemas similares: 19.21, 19.22.

Ejercicio Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C:



$$Fe^{2+}(ac) + 2Ag(s) \rightleftharpoons Fe(s) + 2Ag^{+}(ac)$$

Ejemplo 19.5 Calcule el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 25°C:



$$2Au(s) + 3Ca^{2+}(1\ M) \longrightarrow 2Au^{3+}(1\ M) + 3Ca(s)$$

Razonamiento y solución Para calcular el $\Delta G°$ de la reacción se necesita conocer el valor del $E°$ del proceso redox. Primero se divide la reacción global en las semirreacciones:





$$\text{Oxidación:} \quad 2Au(s) \longrightarrow 2Au^{3+}(1\ M) + 6e^-$$
$$\text{Reducción:} \quad 3Ca^{2+}(1\ M) + 6e^- \longrightarrow 3Ca(s)$$

En la tabla 19.1 se encuentra que $E°_{Au^{3+}/Au} = 1.50$ V y $E°_{Ca^{2+}/Ca} = -2.87$ V. Por consiguiente

$$\begin{aligned} E° &= E°_{Ca^{2+}/Ca} - E°_{Au^{3+}/Au} \\ &= 2.87\ V - 1.50\ V \\ &= -4.37\ V \end{aligned}$$

Ahora, usando la ecuación (19.3):

$$\Delta G° = -nFE°$$

La reacción global muestra que $n = 6$, así que

$$\begin{aligned} \Delta G° &= -(6)(96\ 500\ J/V \cdot mol)(-4.37\ V) \\ &= 2.53 \times 10^6\ J/mol \\ &= 2.53 \times 10^3\ KJ/mol \end{aligned}$$

Comentario El alto valor positivo de $\Delta G°$ indica que la reacción no es espontánea en las condiciones de estado estándar a 25°C.

Problema similar: 19.24.

Ejercicio Calcule el $\Delta G°$ de la siguiente reacción a 25°C



$$2Al^{3+}(ac) + 3Mg(s) \rightleftharpoons 2Al(s) + 3Mg^{2+}(ac)$$

19.5 Efecto de la concentración en la fem de la celda

Hasta ahora, la discusión se ha enfocado en las reacciones redox en las que los reactivos y productos están en sus estados estándares, pero a menudo es difícil, y a veces imposible, mantener estas condiciones. No obstante, existe una relación matemática entre la fem de una celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción redox en condiciones que no corresponden al estado estándar. Esta ecuación se desarrolla a continuación.

La ecuación de Nernst

Considere una reacción redox del tipo



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

De la ecuación (18.9)

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

Puesto que $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G° = -nFE°$, la ecuación anterior se expresa como

$$-nFE = -nFE° + RT \ln Q$$

Dividiendo la ecuación entre $-nF$, se obtiene

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (19.7)$$

donde Q es el cociente de la reacción (véase la sección 14.4). La ecuación (19.7) se conoce como ***ecuación de Nernst***.[2] A 298 K, la ecuación se expresa como

$$E = E° - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln Q \qquad (19.8)$$

o, empleando el logaritmo en base 10 de Q, la ecuación (19.8) quedaría expresada como:

$$E = E° - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q \qquad (19.9)$$

En el equilibrio no hay transferencia neta de electrones, de modo que $E = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio.

La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y los productos en una reacción redox. Por ejemplo, para la celda de Daniell de la figura 19.1



$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

La ecuación de Nernst para esta celda a 25°C se escribe como

$$E = 1.10\ \text{V} - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Recuerde que las concentraciones de los sólidos puros (y de los líquidos puros) no aparecen en la expresión para Q.

Si el cociente $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ es menor que 1, el $\ln([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$ es un número negativo, y el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior es positivo. En esta condición, E es mayor que la fem estándar, $E°$. Si el cociente es mayor que 1, E es menor que $E°$.

El siguiente ejemplo muestra el uso de la ecuación de Nernst.

Ejemplo 19.6 Prediga si la siguiente reacción procederá espontáneamente a 298 K tal como está escrita:



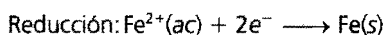
$$Co(s) + Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + Fe(s)$$

dado que $[Co^{2+}] = 0.15\ M$ y $[Fe^{2+}] = 0.68\ M$.

Razonamiento y solución Para determinar si la reacción es espontánea se puede utilizar el valor de E. Para ello, es necesario conocer los valores de $E°$ y $\ln Q$ en la ecuación de Nernst. Las semirreacciones son



Oxidación: $Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + 2e^-$



Reducción: $Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$

[2] Walter Hermann Nernst (1864-1941). Químico y físico alemán. El trabajo de Nernst se relacionó principalmente con las disoluciones de electrólitos y la termodinámica. Inventó también un piano eléctrico, y en 1920 recibió el Premio Nobel de Química por su contribución a la termodinámica.

En la tabla 19.1 se encuentra que $E^\circ_{Co^{2+}/Co} = -0.28$ V y $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ V. Por tanto, la fem estándar es

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} - E^\circ_{Co^{2+}/Co} \\ &= -0.44\ \text{V} - (-0.28\ \text{V}) \\ &= -0.16\ \text{V} \end{aligned}$$

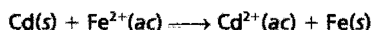
De la ecuación (19.8) se obtiene

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= -0.16\ \text{V} - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{0.15}{0.68} \\ &= -0.16\ \text{V} + 0.019\ \text{V} \\ &= -0.14\ \text{V} \end{aligned}$$

Problemas similares: 19.29, 19.30.

Dado que el E es negativo, la reacción *no* es espontánea en la dirección descrita.

Ejercicio La siguiente reacción ¿procederá espontáneamente a 25°C, dado que $[Fe^{2+}] = 0.60$ *M* y $[Cd^{2+}] = 0.010$ *M*?



$$Cd(s) + Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + Fe(s)$$

Ahora suponga que se quiere determinar la proporción de $[Co^{2+}]$ a $[Fe^{2+}]$ para que la reacción del ejemplo 19.6 se lleve a cabo espontáneamente. En la ecuación (19.8):

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln Q$$

Cuando $E = 0$, $Q = K$.

El valor de E se iguala a cero, que corresponde a la condición de equilibrio.

$$\begin{aligned} 0 &= -0.16\ \text{V} - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= -12.5 \\ \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= e^{-12.5} = K \end{aligned}$$

o

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

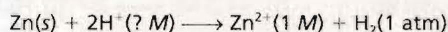
Así, para que la reacción sea espontánea, la proporción $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}]$ debe ser menor que 4×10^{-6}.

Como se muestra en el ejemplo siguiente, si en la reacción de la celda participan gases, sus concentraciones deben expresarse en atm.

Ejemplo 19.7 Considere la celda electroquímica que se muestra en la figura 19.4*a*. En un cierto experimento, se encontró que la fem (E) de la celda era 0.54 V a 25°C. Suponga que $[Zn^{2+}] = 1.0$ *M* y $P_{H_2} = 1.0$ atm. Calcule la concentración molar de H^+.

Razonamiento y solución Ésta es una aplicación de la ecuación de Nernst. Observe que la concentración del componente gaseoso se expresa en atmósferas.

La reacción global de la celda es



$$Zn(s) + 2H^{+}(?\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + H_2(1\ atm)$$

Como se vio antes (página 773), la fem estándar de la celda es 0.76 V. De la ecuación (19.8), se obtiene

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\ V}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$0.54\ V = 0.76\ V - \frac{0.0257\ V}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[H^+]^2}$$

$$-0.22\ V = -\frac{0.0257\ V}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$17.1 = \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$17.1 = -2 \ln [H^+]$$

$$\ln [H^+] = -8.6$$

$$[H^+] = 2 \times 10^{-4}\ M$$

Problema similar: 19.32.

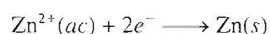
Ejercicio ¿Cuál es la fem de una celda compuesta de una semicelda de Cd^{2+}/Cd y de una semicelda de $Pt/H^+/H_2$, si $[Cd^{2+}] = 0.20\ M$, $[H^+] = 0.16\ M$ y $P_{H_2} = 0.80$ atm?

En el ejemplo anterior se mostró que una celda electroquímica donde participan iones H^+ en la reacción de celda puede servir para medir $[H^+]$ o pH. El potenciómetro descrito en la sección 15.3 se basa en este principio, pero, por cuestiones prácticas, los electrodos que se utilizan en los potenciómetros son muy distintos al electrodo de zinc y al EEH de una celda electroquímica (figura 19.6).

Celdas de concentración

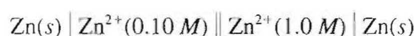
Como el potencial de electrodo depende de las concentraciones de los iones, es factible construir una celda con dos semiceldas hechas del *mismo* material, pero que tengan distinta concentración iónica. A este tipo de celda se le conoce como *celda de concentración*.

Considere el caso en el que se sumergen electrodos de zinc en dos disoluciones acuosas de sulfato de zinc 0.10 *M* y 1.0 *M*. Las dos disoluciones se conectan con un puente salino, y los electrodos se unen con un trozo de alambre, como en el diagrama de la figura 19.1. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, la tendencia para la reducción



$$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$$

aumenta con la concentración de los iones Zn^{2+}. Por consiguiente, la reducción se llevará a cabo en el compartimiento más concentrado y la oxidación se producirá en el lado más diluido. El diagrama de la celda es

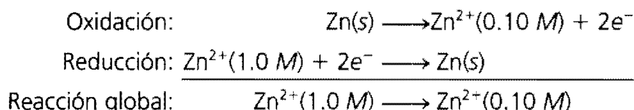


$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(0.10\ M)\,\|\,Zn^{2+}(1.0\ M)\,|\,Zn(s)$$



FIGURA 19.6 *Un electrodo de vidrio que se emplea junto con un electrodo de referencia en un potenciómetro.*

y las semirreacciones son


Oxidación: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(0.10\ M) + 2e^-$
Reducción: $Zn^{2+}(1.0\ M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
Reacción global: $Zn^{2+}(1.0\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(0.10\ M)$

La fem de la celda es

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{dil}}{[Zn^{2+}]_{conc}}$$

donde los subíndices "dil" y "conc" se refieren a las concentraciones 0.10 M y 1.0 M, respectivamente. El E° de esta celda es cero (porque la celda tiene el mismo tipo de electrodos y de iones), de modo que

$$E = 0 - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{0.10}{1.0}$$
$$= 0.0296\ \text{V}$$

La fem de las celdas de concentración suele ser pequeña, y va disminuyendo continuamente durante la operación de la celda a medida que se igualan las concentraciones iónicas en los dos compartimientos. Cuando éstas son iguales, el E se hace cero y ya no se observan cambios.

Una célula biológica es comparable con una celda de concentración cuando se necesita calcular su *potencial de membrana.* Éste es el potencial eléctrico que existe a través de la membrana de distintos tipos de células como, por ejemplo, las células musculares y las células nerviosas. El potencial de membrana es el responsable de la propagación de los impulsos nerviosos y del latido cardiaco.* Siempre que haya distintas concentraciones del mismo tipo de ion dentro y fuera de una célula se establece un potencial de membrana. Por ejemplo, las concentraciones de los iones K^+ en el interior y exterior de una célula nerviosa** son de 400 mM y 15 mM, respectivamente. Si esta situación se trata como una celda de concentración y se aplica la ecuación de Nernst, se escribe

1 mM = 1 × 10^{-3} M.

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{1} \ln \frac{[K^+]_{ex}}{[K^+]_{in}}$$
$$= -(0.0257\ \text{V}) \ln \frac{15}{400}$$
$$= 0.084\ \text{V o } 84\ \text{mV}$$

donde "ex" e "in" significan el exterior y el interior de la célula. Observe que el E° se ha igualado a cero porque está implicado el mismo tipo de ion. Así, a través de la membrana existe un potencial eléctrico de 84 mV debido a la diferencia de concentración de los iones K^+.

19.6 Baterías

Una ***batería*** *es una celda electroquímica, o un conjunto de celdas electroquímicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje cons-*

* *N. de las T.*: La propagación del potencial de acción (impulso nervioso), es un proceso complejo. El potencial de acción mismo es un ciclo de despolarización, hiperpolarización y regreso al estado de reposo (potencial de membrana o potencial de reposo). Los cambios eléctricos, debidos principalmente al aumento transitorio en la conductancia de iones Na^+ y luego de K^+ a través de la membrana, dan lugar a la generación y conducción de los potenciales de acción en las membranas de las células nerviosas.

** *N. de las T.*: En este caso, el axón gigante de calamar.

tante. Aunque, en principio, una batería funciona igual que las celdas electroquímicas descritas en la sección 19.2, la batería tiene la ventaja de que posee todos los componentes necesarios y no precisa de aditamentos auxiliares como los puentes salinos. En esta sección se describen los tipos de baterías más comunes.

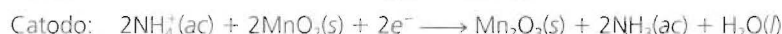


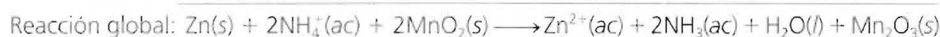
FIGURA 19.7 *Sección interior de una celda seca como las que se utilizan en las lámparas y en los radios de transistores. En realidad, la celda no está completamente seca, ya que contiene una pasta electrolítica húmeda. El ánodo y el cátodo están aislados entre sí.*

La batería de celda seca

Las celdas secas no tienen un componente fluido. La más común es la *celda de Leclanché* que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. El ánodo de la celda es un contenedor de zinc que está en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrólito. El electrólito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de zinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas (figura 19.7). El cátodo es una barra de carbón inmersa en el electrólito en el centro de la celda. Las reacciones de la celda son:


Ánodo: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$

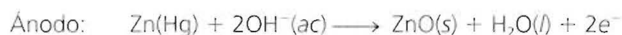

Catodo: $2NH_4^+(ac) + 2MnO_2(s) + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(ac) + H_2O(l)$

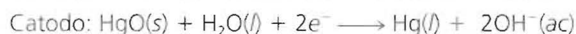

Reacción global: $Zn(s) + 2NH_4^+(ac) + 2MnO_2(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2NH_3(ac) + H_2O(l) + Mn_2O_3(s)$

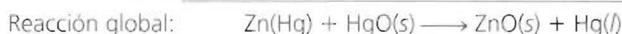
En realidad, esta ecuación es una simplificación de un proceso más complejo. El voltaje que produce una celda seca es de aproximadamente 1.5 V.

La batería de mercurio

La batería de mercurio tiene muchas aplicaciones en medicina y en la industria electrónica, pero es más costosa que la celda seca común. Está contenida en un cilindro de acero inoxidable y se compone de un ánodo de zinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrólito fuertemente alcalino de óxido de zinc y óxido de mercurio(II) (figura 19.8). Las reacciones de la celda son


Ánodo: $Zn(Hg) + 2OH^-(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^-$

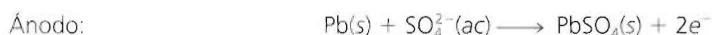

Catodo: $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(ac)$

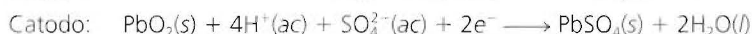

Reacción global: $Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(l)$

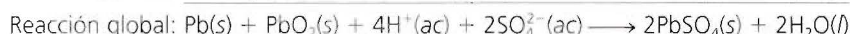
Como no hay cambios en la composición del electrólito durante la operación de la celda —en la reacción global de la celda tan sólo participan sustancias sólidas— la batería de mercurio suministra un voltaje más constante (1.35 V) que la celda de Leclanché. También tiene una capacidad considerablemente mayor y una vida más larga. Estas cualidades hacen que la batería de mercurio sea ideal para marcapasos, aparatos auditivos, relojes eléctricos y fotómetros.

El acumulador de plomo

La batería o el acumulador de plomo que se usa comúnmente en los automóviles está formada(o) de seis celdas idénticas ensambladas en serie. Cada celda tiene un ánodo de plomo y un cátodo hecho de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa metálica (figura 19.9). Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que actúa como electrólito. Las reacciones de la celda son


Ánodo: $Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$


Catodo: $PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$


Reacción global: $Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

En condiciones normales de operación, cada celda produce 2 V; las seis celdas suministran 12 V de energía al circuito de encendido del automóvil y sus demás sistemas eléctri-

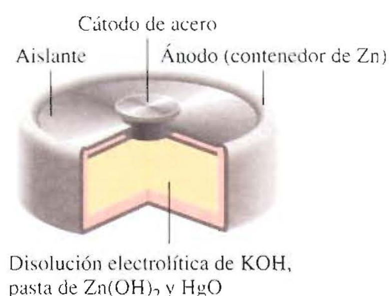


FIGURA 19.8 *Sección interior de una batería de mercurio.*

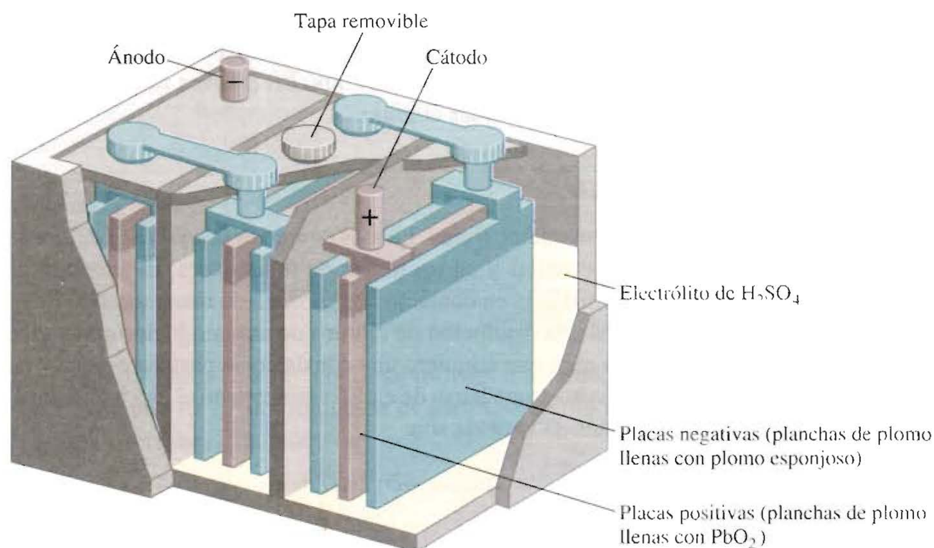
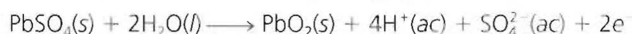


FIGURA 19.9 *Sección interior de un acumulador de plomo. En condiciones normales de operación, la concentración de la disolución de ácido sulfúrico es aproximadamente de 38% en masa.*

cos. El acumulador de plomo puede liberar gran cantidad de corriente por un corto tiempo, como el que toma encender el motor.

A diferencia de la celda de Leclanché y la batería de mercurio, el acumulador de plomo es recargable, lo cual significa que se invierte la reacción electroquímica normal al aplicar un voltaje externo en el cátodo y en el ánodo. (Este proceso se conoce como *electrólisis* y se describe en la página 793.) Las reacciones que restituyen los materiales originales son


$$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$$
$$PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Reacción global: } 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac)$$

La reacción global es exactamente contraria a la reacción normal de la celda.

Cabe hacer notar dos aspectos de la operación del acumulador de plomo. En primer lugar, como la reacción electroquímica consume ácido sulfúrico, se puede saber qué tanto se ha descargado la batería midiendo la densidad del electrólito con un hidrómetro, como normalmente se hace en las gasolineras. La densidad del fluido en una batería "útil", completamente cargada, debería ser mayor o igual a 1.2 g/mL. En segundo lugar, la gente que vive en los climas fríos a veces tiene problemas con los vehículos porque la batería "no pasa corriente". Los cálculos termodinámicos muestran que la fem de muchas celdas electroquímicas disminuye cuando baja la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de temperatura para una batería de plomo es de aproximadamente 1.5×10^{-4} V/°C; es decir, hay una disminución en el voltaje de 1.5×10^{-4} V por cada grado que baja la temperatura. De manera que, aun cuando hubiera un cambio de temperatura de unos 40°C, el voltaje disminuiría en tan sólo 6×10^{-3} V, que representa aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3}\ \text{V}}{12\ \text{V}} \times 100\% = 0.05\%$$

del voltaje de operación, un cambio insignificante. Lo que en realidad hace que la batería falle es el aumento en la viscosidad del electrólito cuando baja la temperatura. Para que la batería funcione en forma adecuada, el electrólito debe ser totalmente conductor. Sin embargo, como los iones se mueven con mayor lentitud en un medio viscoso, la resisten-

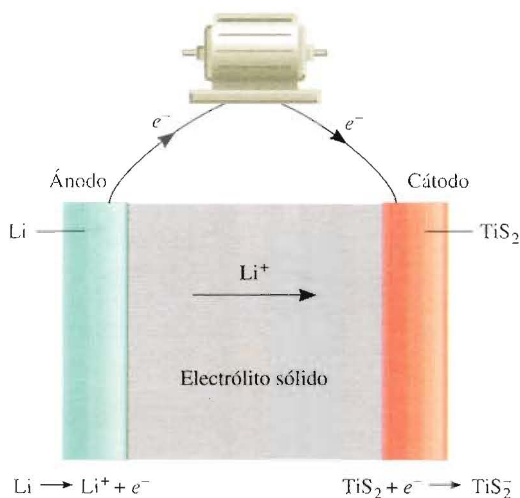


FIGURA 19.10 *Diagrama de una batería de estado sólido de litio. El ánodo es de litio metálico y el cátodo es de TiS_2. Durante la operación de la celda, los iones de Li^+ migran del ánodo al cátodo a través de un polímero electrolítico sólido mientras que los electrones fluyen por el exterior desde el ánodo hacia el cátodo cerrando el circuito.*

cia del fluido aumenta y la energía que suministra la batería es menor. Si una batería que parece estar "muerta" se calienta a la temperatura ambiente en un día frío, recupera su potencia normal.

Baterías de estado sólido de litio

A diferencia de las baterías descritas hasta aquí, una batería de estado sólido emplea un electrólito sólido (en lugar de una disolución acuosa o una pasta a base de agua) como conector de los electrodos. En la figura 19.10 se ilustra un esquema de una batería de estado sólido de litio. La ventaja que tiene el litio como ánodo es que posee el $E°$ más negativo (tabla 19.1). Además, como es un metal ligero, sólo se necesitan 6.941 g de Li (su masa molar) para generar 1 mol de electrones. El electrólito de esta batería es un polímero que permite el paso de iones, pero no de electrones. El cátodo está hecho de TiS_2 o de V_6O_{13}. El voltaje de una batería de estado sólido de litio puede ser hasta de 3 V, y es posible recargarla igual que un acumulador de plomo. Aunque actualmente estas baterías no son tan confiables y tienen poca duración, quizá sean las baterías del futuro.

Celdas de combustible

Los combustibles fósiles son una fuente importante de energía, pero la conversión de un combustible fósil en energía eléctrica es un proceso poco eficiente. Por ejemplo, para generar electricidad a partir de la combustión del metano:



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + \text{energía}$$

el calor producido en la reacción se utiliza primero para transformar el agua en vapor, que luego mueve una turbina y ésta a un generador. En cada etapa se pierde una porción considerable de la energía liberada en forma de calor; incluso, la planta de energía más eficiente convierte sólo 40% de la energía química original en electricidad. Como las reacciones de combustión son reacciones redox, es mejor llevarlas a cabo directamente por medios electroquímicos a fin de aumentar la eficiencia de la producción de energía. Para lograr este objetivo se utiliza un dispositivo conocido como ***celda de combustible***, *una celda electroquímica que requiere un aporte continuo de reactivos para su funcionamiento.*

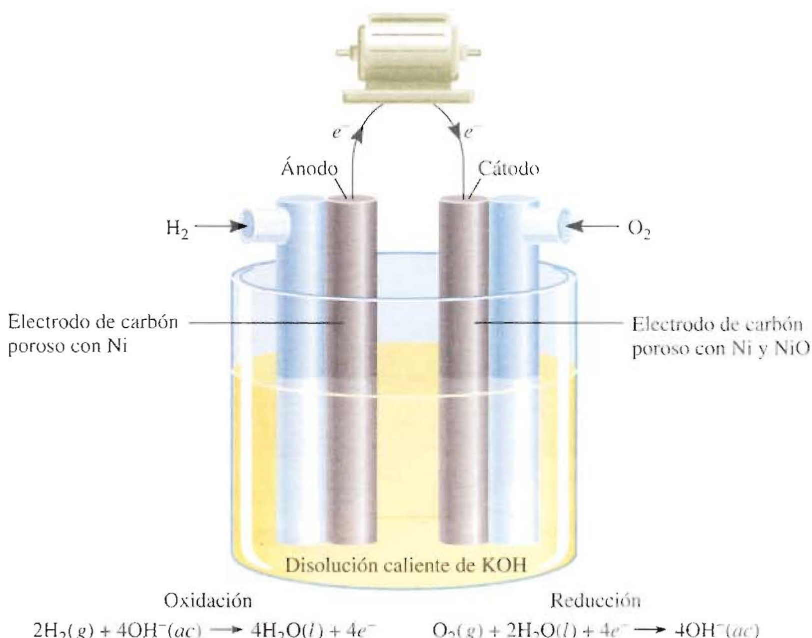
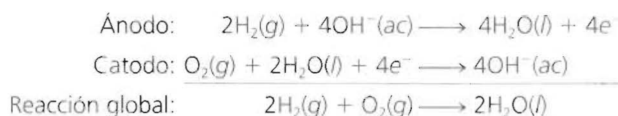


FIGURA 19.11 *Una celda de combustible de hidrógeno y oxígeno. El Ni y el NiO sumergidos en los electrodos de carbón poroso actúan como electrocatalizadores.*

En su forma más simple, una celda de combustible de oxígeno e hidrógeno está compuesta por dos electrodos inertes y una disolución electrolítica, que puede ser de hidróxido de potasio. En los compartimientos del ánodo y del cátodo se burbujean hidrógeno y oxígeno gaseosos (figura 19.11), donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Ánodo: $2H_2(g) + 4OH^-(ac) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

Catodo: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$

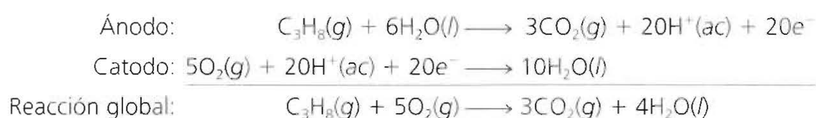
Reacción global: $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

Con los datos de la tabla 19.1 se calcula la fem estándar de la celda del modo siguiente:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= 0.40\ \text{V} - (-0.83\ \text{V}) \\ &= 1.23\ \text{V} \end{aligned}$$

Así, la reacción de la celda es espontánea en condiciones de estado estándar. Observe que esta reacción es igual a la de combustión de hidrógeno, pero la oxidación y la reducción se llevan a cabo en el ánodo y en el cátodo por separado. Al igual que el platino en el electrodo estándar de hidrógeno, los electrodos tienen una función doble: sirven como conductores eléctricos y proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones. Es decir, son *electrocatalizadores*. Los metales como el platino, el níquel y el rodio son buenos electrocatalizadores.

Además del sistema H_2-O_2, se ha desarrollado otro tipo de celdas de combustible. Entre éstas figura la celda de combustible de propano y oxígeno, cuyas semirreacciones son



Ánodo: $C_3H_8(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow 3CO_2(g) + 20H^+(ac) + 20e^-$

Catodo: $5O_2(g) + 20H^+(ac) + 20e^- \longrightarrow 10H_2O(l)$

Reacción global: $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$

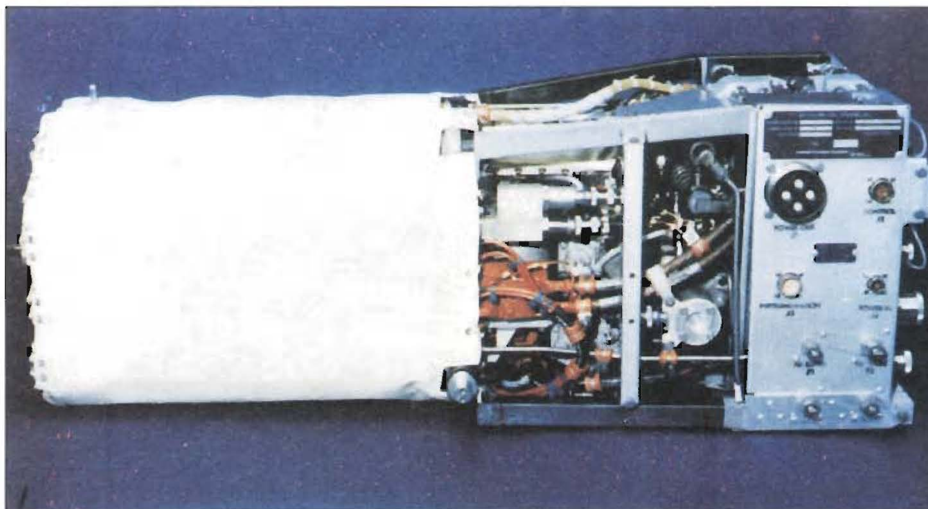


FIGURA 19.12 *Una celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno utilizada en un programa espacial. El agua pura formada en la celda sirve para que la consuman los astronautas.*

La reacción global es idéntica a la de combustión de propano en oxígeno.

A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no almacenan energía química, por lo que es necesario realimentar continuamente los reactivos y eliminar los productos. En este sentido, una celda de combustible se parece más a un motor que a una batería. Sin embargo, la celda de combustible no funciona igual que un motor térmico y, por tanto, no está sujeta a las mismas limitaciones termodinámicas en la conversión de energía (véase la sección La química en acción de la página 748).

Las celdas de combustible bien diseñadas pueden tener una eficiencia hasta de 70%, dos veces más que un motor de combustión interna. Además, con los generadores de las celdas de combustible no se tienen los problemas asociados con las plantas de energía convencional, ya que son silenciosos, no vibran, no desprenden calor y no contribuyen a la contaminación térmica. Sin embargo, las celdas de combustible aún tienen un uso limitado. La razón principal es que no se dispone de electrocatalizadores baratos que funcionen en forma eficiente por largo tiempo sin que contaminen. La aplicación de mayor éxito de las celdas de combustible ha sido hasta la fecha en los vehículos espaciales (figura 19.12).

19.7 Corrosión

La ***corrosión*** es el término que suele aplicarse al *deterioro de los metales por un proceso electroquímico*. A nuestro alrededor vemos muchos ejemplos de corrosión: el hierro oxidado, la plata empañada y la pátina verde que se forma en el cobre y el latón, por mencionar unos cuantos (figura 19.13). La corrosión provoca daños considerables en edificios, puentes, barcos y vehículos. ¡El costo de la corrosión metálica para la economía de Estados Unidos se estima en más de 100 mil millones de dólares al año! En esta sección se discuten algunos de los procesos fundamentales que suceden en la corrosión, así como los métodos empleados para proteger a los metales de la corrosión.

El ejemplo típico de la corrosión es la formación de herrumbre u oxidación del hierro. Para que el metal se oxide debe estar en contacto con oxígeno y agua. Aunque las reacciones implicadas son muy complejas y todavía no se conocen en su totalidad, se cree que las principales etapas son las siguientes. Una parte de la superficie del metal funciona como ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación:



$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$$

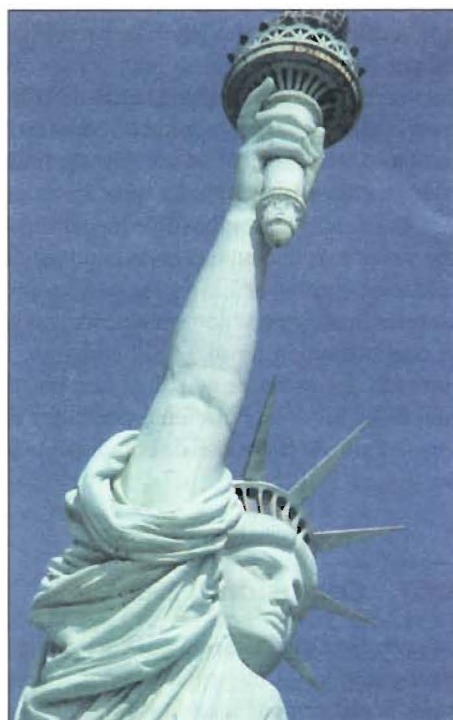
FIGURA 19.13 *Ejemplos de corrosión: a) Un barco oxidado; b) un cenicero de plata con la mitad empañada, y c) la Estatua de la Libertad recubierta por una pátina, antes de su restauración en 1986.*



a)

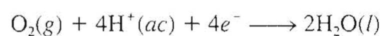


b)



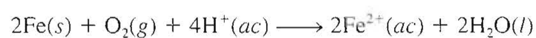
c)

Los electrones donados por el hierro reducen el oxígeno atmosférico a agua en el cátodo que, a su vez, es otra región de la misma superficie del metal:



$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$$

La reacción redox global es



$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(ac) \longrightarrow 2Fe^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$$

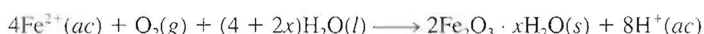
Con los datos de la tabla 19.1, encontramos la fem estándar para este proceso:

Una fem estándar positiva significa que el proceso será espontáneo.

$$
\begin{aligned}
E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\
&= 1.23\text{ V} - (-0.44\text{ V}) \\
&= 1.67\text{ V}
\end{aligned}
$$

Observe que esta reacción se lleva a cabo en medio ácido; parte de los iones H^+ provienen de la reacción del dióxido de carbono atmosférico con el agua, en la que se forma H_2CO_3.

Los iones Fe^{2+} que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente por el oxígeno:



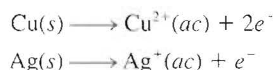
$$4Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + (4 + 2x)H_2O(l) \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 8H^+(ac)$$

Esta forma hidratada de óxido de hierro(III) es lo que se conoce como herrumbre. La cantidad de agua asociada con el óxido de hierro es variable, así que la fórmula se representa como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

En la figura 19.14 se muestra el mecanismo de formación del óxido de hierro. El circuito eléctrico se completa por la migración de electrones y de iones; esto explica por qué la oxidación es tan rápida en el agua salada. En los climas fríos, las sales (NaCl o $CaCl_2$) esparcidas en las carreteras para derretir el hielo y la nieve son las causantes principales de la oxidación de los automóviles.

La corrosión metálica no se limita al hierro. El aluminio sirve para fabricar muchas cosas útiles, inclusive aviones y latas para bebidas, pero tiene mayor tendencia a oxidarse que el hierro. En la tabla 19.1 se ve que el Al tiene un potencial estándar de reducción más negativo que el del Fe. Con este solo hecho, se esperaría ver que los aviones se corroyeran lentamente durante las tormentas, y que las latas de bebidas se transformaran en pilas de aluminio oxidado. No obstante, esto no sucede porque la misma capa de óxido de aluminio insoluble (Al_2O_3), que se forma en la superficie del metal expuesto al aire, protege al aluminio que está debajo. Por el contrario, el óxido que se forma en la superficie del hierro es demasiado poroso para proteger al metal.

Los metales de acuñación, como el cobre y la plata, también se oxidan, pero más lentamente.



$$
\begin{aligned}
Cu(s) &\longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2e^- \\
Ag(s) &\longrightarrow Ag^+(ac) + e^-
\end{aligned}
$$

En condiciones atmosféricas normales, el cobre forma una capa de carbonato de cobre ($CuCO_3$) de color verde, también llamada pátina, que protege al metal de una corrosión

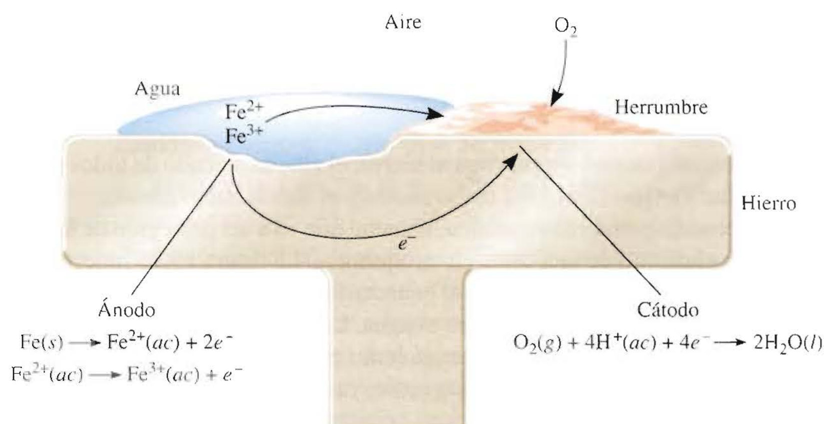


FIGURA 19.14 *Proceso electroquímico implicado en la formación de la herrumbre. Los iones H^+ provienen del H_2CO_3 formado tras la disolución de CO_2 en agua.*



FIGURA 19.15 *El clavo de hierro que está protegido catódicamente con una tira de zinc no se oxida en el agua, mientras que el clavo que no está protegido se oxida muy rápidamente.*

posterior. Asimismo, en los utensilios de plata que entran en contacto con los alimentos se desarrolla una capa de sulfuro de plata (Ag_2S).

Se han desarrollado varios métodos para proteger a los metales de la corrosión. En la mayoría de éstos se trata de evitar la formación de óxido. El recurso más obvio es cubrir la superficie del metal con pintura. Pero si la pintura se descascara, o se raya y se expone aunque sea una pequeña parte del metal, se formará óxido bajo la capa de pintura. La superficie del hierro metálico se puede inactivar mediante un proceso conocido como *pasivación*. Cuando el metal se trata con un agente oxidante fuerte (como ácido nítrico concentrado), se forma una delgada capa de óxido. En los sistemas refrigerantes y en los radiadores a menudo se añade una disolución de cromato de sodio para evitar que se forme óxido.

La tendencia del hierro a la oxidación disminuye en forma considerable al alearse con otros metales. Por ejemplo, en el acero inoxidable, que es una aleación de hierro y cromo, la capa de óxido de cromo que se forma protege al hierro de la corrosión.

Los utensilios de hierro pueden cubrirse con una capa de otro metal como estaño o zinc. Es posible hacer una lata de "estaño" aplicando una fina película de estaño sobre el hierro. La herrumbre no se forma mientras la película está intacta, pero aparece poco después de que se raspa la superficie. Si se comparan los potenciales estándares de reducción de estos metales, se verá que el hierro actúa como ánodo y el estaño como cátodo en el proceso de corrosión:



$$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn(s) \qquad E° = -0.14 \text{ V}$$



$$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E° = -0.44 \text{ V}$$

El proceso de protección es distinto en el recubrimiento del hierro con zinc o *galvanizado*. El zinc se oxida con más facilidad que el hierro (véase la tabla 19.1):



$$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0.76 \text{ V}$$

Aunque una pequeña raspadura exponga al hierro, el zinc es atacado de todos modos. En este caso, el zinc metálico funciona como ánodo y el hierro como cátodo.

En el proceso de *protección catódica*, el metal que va a ser protegido de la corrosión se convierte en el cátodo de una celda electroquímica. La figura 19.15 muestra cómo se evita la corrosión de un clavo de hierro al conectarlo a un trozo de zinc. Sin esta protección, el clavo se oxidaría rápidamente en el agua. La corrosión en las tuberías de hierro subterráneas y de los tanques de almacenamiento puede evitarse, o reducirse bastante, conectándolos a metales como zinc y magnesio, ya que éstos se oxidan más fácilmente que el hierro (figura 19.16).

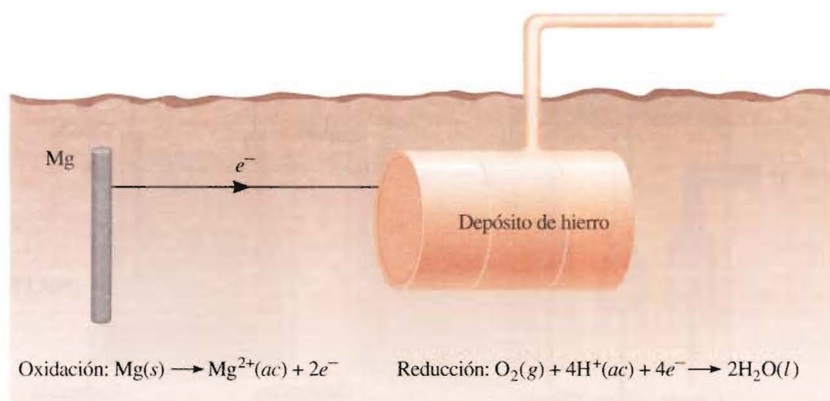


FIGURA 19.16 *Protección catódica de un depósito de hierro (el cátodo) por magnesio, un metal más electropositivo (el ánodo). Como sólo el magnesio es atacado durante el proceso electroquímico, a veces se le llama ánodo de sacrificio.*

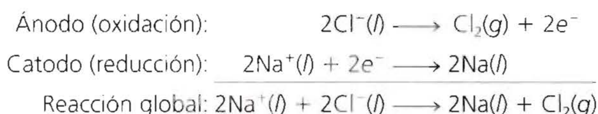
La química en acción de la página 799 explica que las molestias que ocasionan las amalgamas dentales pueden deberse a un fenómeno electroquímico.

19.8 Electrólisis

A diferencia de las reacciones redox espontáneas, que convierten la energía química en energía eléctrica, en la ***electrólisis*** *se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química que no es espontánea.* Este proceso *se lleva a cabo en un dispositivo que se conoce como* ***celda electrolítica.*** La electrólisis se basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas electroquímicas. En esta sección se estudiarán tres ejemplos de electrólisis basados en estos principios; posteriormente se analizarán los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

Electrólisis del cloruro de sodio fundido

En su fase fundida, el cloruro de sodio (un compuesto iónico) se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro. La figura 19.17*a* es un diagrama de una *celda de Downs* que se emplea para la electrólisis de NaCl en gran escala. En el NaCl fundido, los cationes y los aniones son los iones Na^+ y Cl^-, respectivamente. La figura 19.17*b* es un diagrama simplificado que muestra las reacciones que suceden en los electrodos. La celda electrolítica contiene un par de electrodos conectados a una batería. Ésta funciona como una "bomba de electrones" que los lleva hacia el cátodo, donde se efectúa la reducción y los retira del ánodo, donde se realiza la oxidación. Las reacciones en los electrodos son:



$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad 2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$\text{Catodo (reducción):} \quad 2Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2Na(l)$$
$$\text{Reacción global:} \quad 2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$$

Este proceso es la fuente principal de sodio metálico puro y de cloro gaseoso.

Los cálculos teóricos indican que el valor de $E°$ para el proceso global es de aproximadamente –4 V, lo que significa que este proceso no es espontáneo. Por consiguiente, la batería debe suministrar un *mínimo* de 4 V para que la reacción se lleve a cabo. En la práctica, sin embargo, se necesita un voltaje mayor por la poca eficiencia del proceso electrolítico y por el sobrevoltaje, como se verá en breve.

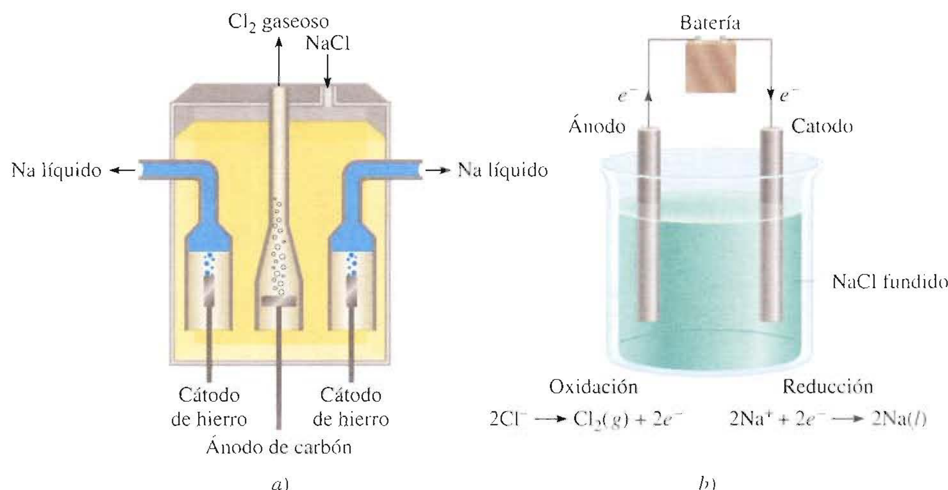


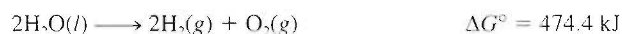
FIGURA 19.17 *a) Un dispositivo experimental conocido como celda de Downs para la electrólisis de NaCl fundido (p.f. = 801 °C). El sodio metálico formado en los cátodos está en estado líquido. Como éste es más ligero que el NaCl fundido, flota en la superficie y es posible recolectarlo. El cloro gaseoso que se forma en el ánodo se recoge arriba. b) Un diagrama simplificado que muestra las reacciones en el electrodo durante la electrólisis de NaCl fundido. La batería sirve para inducir las reacciones que no son espontáneas.*



FIGURA 19.18 *Aparato para la electrólisis de agua en pequeña escala. El volumen del hidrógeno gaseosos generado (columna izquierda) es el doble que el del oxígeno gaseoso (columna derecha).*

Electrólisis del agua

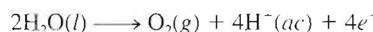
El agua contenida en un vaso en condiciones atmosféricas (1 atm y 25°C), no se descompone de manera espontánea en hidrógeno y oxígeno gaseosos porque el cambio de energía libre estándar de la reacción es una cantidad positiva grande:



$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G^\circ = 474.4 \text{ kJ}$$

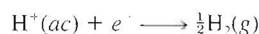
Sin embargo, esta reacción se puede inducir en una celda como la que se observa en la figura 19.18. Esta celda electrolítica está formada por un par de electrodos de un metal inerte, como el platino, sumergidos en agua. Cuando los electrodos se conectan a la batería, no sucede nada porque en el agua pura no hay suficientes iones para que lleven una buena cantidad de corriente eléctrica. (Recuerde que a 25°C, en el agua pura sólo hay 1×10^{-7} moles/L de iones H^+ y 1×10^{-7} moles/L de iones OH^-.)

Por otro lado, la reacción se llevará a cabo rápidamente en una disolución de H_2SO_4 0.1 *M* porque tiene suficiente cantidad de iones para conducir la electricidad (figura 19.19). De inmediato, empiezan a aparecer burbujas de gas en los dos electrodos. El proceso que tiene lugar en el ánodo es



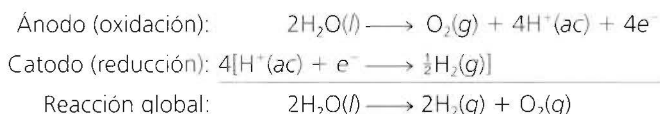
$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

mientras que en el cátodo se tiene



$$H^+(ac) + e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

La reacción global está dada por



$$\begin{array}{rl} \text{Ánodo (oxidación):} & 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \\ \text{Catodo (reducción):} & 4[H^+(ac) + e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g)] \\ \hline \text{Reacción global:} & 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \end{array}$$

¿Cuál es el mínimo voltaje necesario para este proceso electrolítico?

Observe que no hay consumo neto de H_2SO_4.

Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio

Éste es el más complicado de los tres ejemplos de electrólisis que se estudian aquí porque una disolución acuosa de cloruro de sodio contiene varias especies que pueden oxidarse y reducirse. Las reacciones de oxidación que se pueden llevar a cabo en el ánodo son

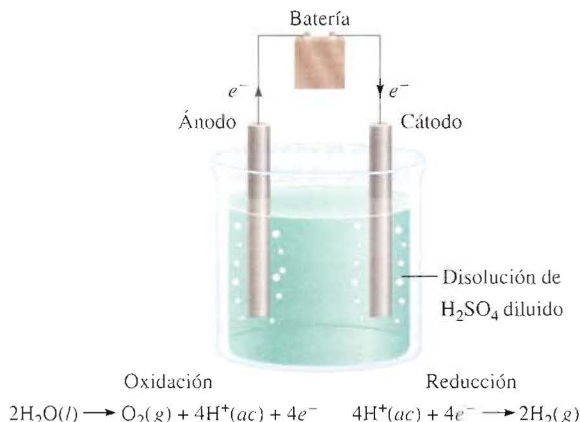
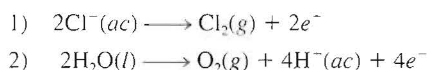
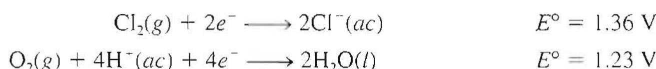


FIGURA 19.19 *Diagrama para mostrar las reacciones del electrodo durante la electrólisis del agua.*



$$1)\quad 2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$2)\quad 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

En la tabla 19.1 se encuentra que

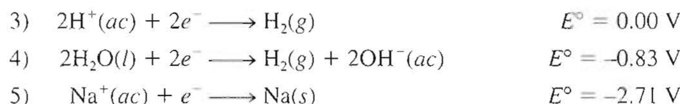


$$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac) \qquad E° = 1.36\text{ V}$$
$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1.23\text{ V}$$

Como el Cl_2 se reduce más fácilmente que el O_2, esto explica que en el ánodo sea más difícil oxidar al Cl^- que al H_2O.

Los potenciales estándares de reducción de las reacciones 1) y 2) no son muy distintos, pero los valores sugieren que el H_2O debiera oxidarse más bien en el ánodo. Sin embargo, en la práctica se encuentra que el gas liberado en el ánodo es Cl_2, ¡no O_2! Cuando se estudian los procesos electrolíticos, a veces se encuentra que el voltaje necesario para que se lleve a cabo una reacción es mucho mayor que lo que indica el potencial de electrodo. La *diferencia entre el potencial de electrodo y el voltaje real necesario para la electrólisis* se conoce como ***sobrevoltaje***. El sobrevoltaje para formar O_2 es muy grande, así que en condiciones normales de operación, en lugar de O_2, en realidad se forma el gas Cl_2 en el ánodo.

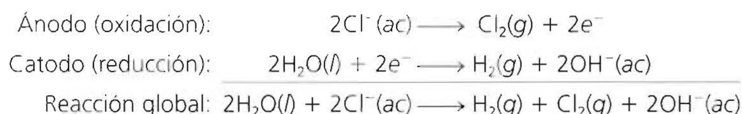
Las reducciones que pudieran darse en el cátodo son



$$3)\quad 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0.00\text{ V}$$
$$4)\quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac) \qquad E° = -0.83\text{ V}$$
$$5)\quad Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E° = -2.71\text{ V}$$

La reacción 5) se desecha porque tiene un potencial estándar de reducción muy negativo. La reacción 3) es más favorable que la 4) en condiciones de estado estándar. Sin embargo, a un pH de siete (el pH de una disolución de NaCl), las dos ecuaciones son igualmente favorables. Por lo general, se utiliza la ecuación 4) para describir la reacción en el cátodo porque la concentración de iones H^+ es muy baja (cerca de $1 \times 10^{-7} M$) como para que la reacción 3) sea una opción razonable.

Por consiguiente, las semirreacciones en la electrólisis de cloruro de sodio acuoso son



Ánodo (oxidación): $2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

Catodo (reducción): $2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$

Reacción global: $2H_2O(l) + 2Cl^-(ac) \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(ac)$

Como indica la reacción global, la concentración de iones Cl^- disminuye durante la electrólisis y aumenta la de los iones OH^-. Así, además de H_2 y Cl_2, se obtiene NaOH como producto secundario útil al evaporar la disolución acuosa al término de la electrólisis.

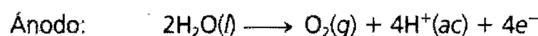
Haciendo un análisis del proceso de electrólisis, conviene tener presente lo siguiente: los cationes tienden a reducirse en el cátodo y los aniones son más fáciles de oxidar en el ánodo; además, en una disolución acuosa, el agua misma puede oxidarse o reducirse. El resultado dependerá de la naturaleza de las demás especies presentes.

En el siguiente ejemplo se describe la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Ejemplo 19.8 Se electroliza una disolución acuosa de Na_2SO_4 con un aparato como el que se ilustra en la figura 19.19. Si los productos formados en el ánodo y el cátodo son los gases oxígeno e hidrógeno, respectivamente, describa la electrólisis en función de las reacciones en los electrodos.

El ion SO_4^{2-} es la base conjugada del ácido débil HSO_4^- ($K_a = 1.3 \times 10^{-2}$). Sin embargo, el grado de hidrólisis del SO_4^{2-} es despreciable.

Razonamiento y solución Antes de buscar las reacciones en los electrodos, se deberán considerar los siguientes factores: 1) Como el Na_2SO_4 no se hidroliza en agua, el pH de la disolución es cercano a siete. 2) Los iones Na^+ no se reducen en el cátodo, y los iones SO_4^{2-} no se oxidan en el ánodo. Estas conclusiones se fundamentan en la electrólisis del agua en ácido sulfúrico y en cloruro de sodio acuoso. Por tanto, las reacciones en los electrodos son



$$\text{Ánodo:} \quad 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$



$$\text{Cátodo:} \quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-$$

La reacción global, obtenida al duplicar los coeficientes de la reacción del cátodo y sumando el resultado a la reacción en el ánodo, es



$$6H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) + 4H^+(ac) + 4OH^-(ac)$$

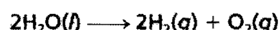
Si se permite que los iones H^+ y OH^- se mezclen, entonces



$$4H^+(ac) + 4OH^-(ac) \longrightarrow 4H_2O(l)$$

Problema similar: 19.46.

y la reacción global queda



$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

Ejercicio Se electroliza una disolución acuosa de $Mg(NO_3)_2$. ¿Cuáles son los productos gaseosos en el ánodo y en el cátodo?

La electrólisis tiene muchas aplicaciones importantes en la industria, sobre todo en la extracción y purificación de metales. Algunas de estas aplicaciones se estudiarán en el capítulo 20.

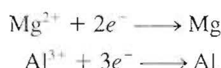
Aspectos cuantitativos de la electrólisis

El tratamiento cuantitativo de la electrólisis fue desarrollado originalmente por Faraday. Él observó que la masa del producto formado (o de reactivo consumido) en un electrodo



FIGURA 19.20 *Etapas para calcular la cantidad de sustancias reducidas u oxidadas en la electrólisis.*

era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión. Por ejemplo, en la electrólisis de NaCl fundido, la reacción en el cátodo indica que se produce un átomo de Na cuando un ion Na^+ acepta un electrón del electrodo. Para reducir un mol de iones Na^+, se debe suministrar un número Avogadro (6.02×10^{23}) de electrones al cátodo. Por otra parte, la estequiometría de la reacción en el ánodo muestra que la oxidación de dos iones Cl^- genera una molécula de cloro. Por tanto, un mol de Cl_2 formado se debe a la transferencia de dos moles de electrones de iones Cl^- al ánodo. De igual forma, se necesitan dos moles de electrones para reducir un mol de iones Mg^{2+} y tres moles de electrones para reducir un mol de iones Al^{3+}:



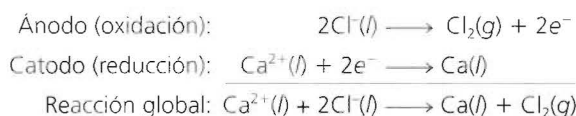
$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

En un experimento de electrólisis, por lo general se mide la corriente (en amperios, A) que pasa a través de una celda electrolítica en un cierto tiempo. La relación entre la carga (en culombios, C) y la corriente es

$$1\ C = 1\ A \times 1\ s$$

es decir, un culombio es la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto del circuito en un segundo cuando la corriente es de 1 amperio.

La figura 19.20 muestra los pasos necesarios para calcular la cantidad de las sustancias producidas en la electrólisis. Para ilustrar este procedimiento, considere el $CaCl_2$ fundido en una celda electrolítica. Suponga que se hace pasar una corriente de 0.452 amperios a través de la celda durante 1.50 horas. ¿Qué cantidad de producto se formará en el ánodo y en el cátodo? Para resolver problemas de electrólisis de este tipo, primero hay que determinar las especies que se oxidarán en el ánodo y las que se reducirán en el cátodo. En este caso, la elección es simple porque sólo se tienen iones Ca^{2+} y Cl^- en el $CaCl_2$ fundido, de modo que las semirreacciones y la reacción global son



$$\text{Ánodo (oxidación):}\quad 2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$\text{Catodo (reducción):}\quad Ca^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Ca(l)$$
$$\text{Reacción global:}\quad Ca^{2+}(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow Ca(l) + Cl_2(g)$$

Las cantidades de calcio metálico y de cloro gaseoso formados dependen del número de electrones que pasan a través de la celda electrolítica, que a su vez depende del producto de la corriente por el tiempo, es decir, de la carga:

$$?\ C = 0.452\ \cancel{A} \times 1.50\ \cancel{h} \times \frac{3\,600\ \cancel{s}}{1\ \cancel{h}} \times \frac{1\ C}{1\ \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 2.44 \times 10^3\ C$$

Como 1 mol de $e^- = 96\,500$ C y se necesitan dos moles de e^- para reducir 1 mol de iones Ca^{2+}, la masa de Ca metálico formado en el cátodo se calcula como sigue:

$$? \text{ g Ca} = 2.44 \times 10^3 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96\,500 \cancel{C}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol Ca}}}{2 \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{40.08 \text{ g Ca}}{1 \cancel{\text{mol Ca}}} = 0.507 \text{ g Ca}$$

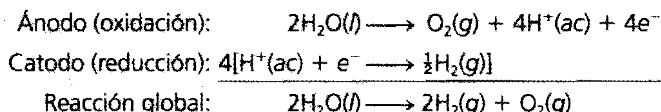
La reacción en el ánodo indica que se produce 1 mol de cloro por dos moles de e^-. Así que la masa de gas cloro formado es

$$? \text{ g Cl}_2 = 2.44 \times 10^3 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96\,500 \cancel{C}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol Cl}_2}}{2 \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{70.90 \text{ g Cl}_2}{1 \cancel{\text{mol Cl}_2}} = 0.896 \text{ g Cl}_2$$

En el ejemplo siguiente se aplica este procedimiento a la electrólisis de una disolución acuosa.

Ejemplo 19.9 Se pasa una corriente de 1.26 A a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido durante 7.44 horas. Escriba las reacciones de semicelda y calcule el volumen de los gases generados a TPE.

Razonamiento y solución Al comienzo del capítulo (véase la página 794) se estableció que las reacciones de semicelda para este proceso son



Ánodo (oxidación): $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$

Catodo (reducción): $4[H^+(ac) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g)]$

Reacción global: $2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

Primero se calcula el número de culombios de electricidad que pasan a través de la celda:

$$? \text{ C} = 1.26 \cancel{A} \times 7.44 \cancel{h} \times \frac{3\,600 \cancel{s}}{1 \cancel{h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 3.37 \times 10^4 \text{ C}$$

Se observa que por cada mol de O_2 formado en el ánodo, se generan cuatro moles de electrones, así que

$$? \text{ g O}_2 = 3.37 \times 10^4 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96\,500 \cancel{C}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol O}_2}}{4 \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{32.00 \text{ g O}_2}{1 \cancel{\text{mol O}_2}} = 2.79 \text{ g O}_2$$

El volumen de 2.79 g de O_2 a TPE está dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(2.79 \text{ g}/32.00 \text{ g/mol}^{-1})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}}$$

$$= 1.95 \text{ L}$$

De igual manera, para el hidrógeno se escribe

$$? \text{ g H}_2 = 3.37 \times 10^4 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96\,500 \cancel{C}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol H}_2}}{2 \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{2.016 \text{ g H}_2}{1 \cancel{\text{mol H}_2}} = 0.352 \text{ g H}_2$$

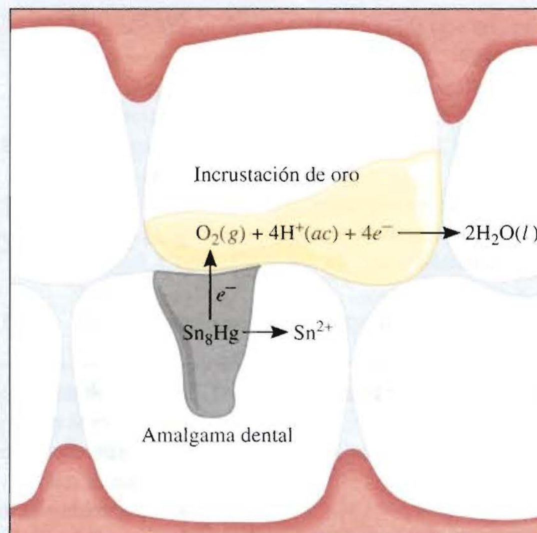
La química en acción

Molestias causadas por las obturaciones dentales

En la clínica dental moderna, el material que más se utiliza para obturar dientes con caries es una mezcla que se conoce como *amalgama dental*. (Una amalgama es una sustancia hecha al combinar mercurio con otro metal o metales.) Las amalgamas dentales en realidad consisten en tres fases sólidas que tienen estequiometrías que corresponden aproximadamente a Ag_2Hg_3, Ag_3Sn y Sn_8Hg. Los potenciales estándares de reducción para estas fases sólidas son: Hg_2^{2+}/Ag_2Hg_3, 0.85 V; Sn^{2+}/Ag_3Sn, −0.05 V; y Sn^{2+}/Sn_8Hg, −0.13 V.

Cualquier persona que muerda un trozo de papel aluminio (como el de las envolturas de los dulces) de manera que el aluminio haga presión en una amalgama dental, probablemente sentirá un agudo dolor momentáneo. En efecto, se ha creado una celda electroquímica en la boca, donde el aluminio es el ánodo ($E°$ = −1.66 V), la amalgama es el cátodo y la saliva es el electrólito. El contacto entre el papel aluminio y la obturación cierra el circuito de la celda, provocando un pequeño flujo de corriente entre los electrodos. Esta corriente estimula al sensible nervio del diente y provoca una sensación desagradable.

Otro tipo de molestia se presenta cuando un metal menos electropositivo toca una obturación dental. Por ejemplo, si una obturación hace contacto con una incrustación de oro de un diente vecino, habrá corrosión de la obturación. En este caso, la tapadura actúa como el ánodo y la incrustación de oro como el cátodo.



Corrosión de una amalgama dental debida al contacto con una incrustación de oro.

De acuerdo con los valores de $E°$ para las tres fases, la fase de Sn_8Hg es la más fácil de corroer. Cuando esto sucede, se liberan iones Sn(II) en la boca y se siente un sabor metálico desagradable. Si la corrosión se prolonga, hay que visitar otra vez al dentista para que remplace la tapadura.

El volumen de 0.352 g de H_2 a TPE está dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(0.352\ \text{g}/2.016\ \text{g mol}^{-1})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(273\ \text{K})}{1\ \text{atm}}$$

$$= 3.91\ \text{L}$$

Comentario Observe que el volumen de H_2 es el doble del volumen de O_2, que es lo que se esperaría de acuerdo con la ley de Avogadro (a la misma temperatura e igual presión, el volumen es directamente proporcional al número de moles de los gases).

Ejercicio Se hace pasar una corriente constante a través de una celda electrolítica que contiene $MgCl_2$ fundido durante 18 horas. Si se obtienen 4.8×10^5 g de Cl_2, ¿cuál es la corriente en amperios?

Ecuaciones clave

- $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$ (19.1) Permite calcular la fem estándar de una celda electroquímica.
- $\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$ (19.2) Relaciona el cambio de energía libre con la fem de la celda.
- $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}}$ (19.3) Relaciona el cambio de energía libre estándar con la fem estándar de la celda.
- $E^\circ_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF}\ln K$ (19.4) Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.
- $E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln Q$ (19.7) Ecuación de Nernst. Permite calcular la fem de una celda en condiciones de estado que no son estándares.

Resumen de hechos y conceptos

1. Las reacciones redox implican la transferencia de electrones. Las ecuaciones que representan los procesos redox se balancean con el método del ion electrón.
2. Todas las reacciones electróquímicas implican la transferencia de electrones y, por tanto, son reacciones redox.
3. En una celda electroquímica, se produce electricidad por una reacción química espontánea. La oxidación y la reducción se llevan a cabo por separado en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, y los electrones fluyen a través de un circuito externo.
4. Las dos partes de una celda electroquímica son las semiceldas, y las reacciones en los electrodos son las reacciones de semicelda. Un puente salino permite el flujo de iones entre las semiceldas.
5. La fuerza electromotriz (fem) de una celda es la diferencia de voltaje entre los dos electrodos. En el circuito externo, los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo en una celda electroquímica. En disolución, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.
6. El faraday es la cantidad de electricidad que transporta un mol de electrones, y es igual a 96 500 culombios.
7. Los potenciales estándares de reducción indican la probabilidad relativa de que se lleven a cabo las semirreacciones de reducción. También se utilizan para predecir los productos, la dirección y la espontaneidad de las reacciones redox entre varias sustancias.
8. La disminución de la energía libre de un sistema en una reacción redox espontánea es igual al trabajo eléctrico realizado por el sistema sobre los alrededores, o $\Delta G = -nFE$.
9. La constante de equilibrio de una reacción redox se puede conocer a partir de la fuerza electromotriz estándar de una celda.
10. La ecuación de Nernst proporciona la relación entre la fem de la celda y las concentraciones de los reactivos y de los productos en condiciones de estado no estándar.
11. Las baterías, que están formadas por una o más celdas electroquímicas, se utilizan ampliamente como fuentes de energía autónomas. Las más conocidas son la batería seca, tal como la celda de Leclanché, la batería de mercurio y la batería o acumulador de plomo de los automóviles. Las celdas de combustible producen energía eléctrica a partir de un suministro continuo de reactivos.
12. La corrosión de los metales, como la oxidación del hierro, es un fenómeno electroquímico.
13. Para inducir una reacción química que no es espontánea en una celda electrolítica se emplea corriente eléctrica de una fuente externa. La cantidad de producto formado o de reactivo consumido dependerá de la cantidad de electricidad transferida al electrodo.

Palabras clave

Preguntas y problemas

Balanceo de ecuaciones redox

Problemas

19.1 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método del ion electrón:
a) $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$ (en solución ácida)
b) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$ (en solución ácida)
c) $CN^- + MnO_4^- \longrightarrow CNO^- + MnO_2$ (en solución básica)
d) $Br_2 \longrightarrow BrO_3^- + Br^-$ (en solución básica)
e) $S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ (en solución ácida)

19.2 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método del ion electrón:
a) $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$ (en solución básica)
b) $Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-} + Bi$ (en solución básica)
c) $Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} + CO_2$ (en solución ácida)
d) $ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ClO_2$ (en solución ácida)

Celdas electroquímicas y fem estándar

Preguntas de repaso

19.3 Defina los siguientes términos: ánodo, cátodo, fuerza electromotriz, potencial estándar de oxidación, potencial estándar de reducción.

19.4 Describa las características fundamentales de una celda electroquímica. ¿Por qué están separados los dos componentes de la celda?

19.5 ¿Cuál es la función del puente salino? ¿Qué tipo de electrólito deberá utilizarse en él?

19.6 ¿Qué es un diagrama de celda? Escriba el diagrama de celda para una celda electroquímica compuesta de un electrodo de Al en contacto con una disolución de $Al(NO_3)_3$ 1 *M* y un electrodo de Ag en contacto con una disolución de $AgNO_3$ 1 M.

19.7 ¿Cuál es la diferencia entre las semirreacciones que se estudiaron en los procesos redox en el capítulo 4 y las reacciones de semicelda descritas en la sección 19.2?

19.8 Poco después de que una celda de Daniell (véase la figura 19.1) estuvo funcionando, un estudiante se da cuenta de que la fem de la celda comienza a disminuir. ¿Por qué?

19.9 Utilice la información de la tabla 2.1 para calcular la constante de Faraday.

19.10 Discuta la espontaneidad de una reacción electroquímica en función de su fem estándar (E°_{celda}).

Problemas

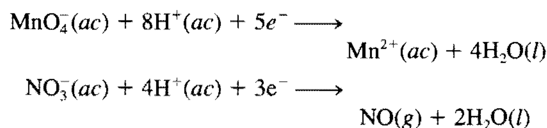
19.11 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Mg/Mg^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C. Escriba la ecuación de la reacción de la celda en condiciones de estado estándar.

19.12 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Ag/Ag^+ y Al/Al^{3+}. Escriba la ecuación de la reacción de la celda que se lleva a cabo en condiciones de estado estándar.

19.13 Prediga si el Fe^{3+} puede oxidar el ion I^- hasta I_2 en condiciones de estado estándar.

19.14 ¿Cuál de los siguientes reactivos es capaz de oxidar el H_2O a $O_2(g)$ en condiciones de estado estándar? $H^+(ac)$, $Cl^-(ac)$, $Cl_2(g)$, $Cu^{2+}(ac)$, $Pb^{2+}(ac)$, $MnO_4^-(ac)$ (en medio ácido).

19.15 Para las siguientes semirreacciones:



$$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$$
$$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$

prediga si los iones NO_3^- oxidarán el Mn^{2+} a MnO_4^- en condiciones de estado estándar.

19.16 Prediga si las siguientes reacciones sucederán espontáneamente en disolución acuosa a 25°C. Suponga que la concentración inicial de todas las especies disueltas es 1.0 *M*.
a) $Ca(s) + Cd^{2+}(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + Cd(s)$
b) $2Br^-(ac) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Br_2(l) + Sn(s)$
c) $2Ag(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow 2Ag^{1+}(ac) + Ni(s)$
d) $Cu^+(ac) + Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Fe^{2+}(ac)$

19.17 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente oxidante en condiciones de estado estándar? *a*) Br_2 u Au^{3+}, *b*) H_2 o Ag^+, *c*) Cd^{2+} o Cr^{3+}, *d*) O_2 en medio ácido u O_2 en medio básico.

19.18 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente reductor en condiciones de estado estándar? *a*) Na o Li, *b*) H_2 o I_2, *c*) Fe^{2+} o Ag, *d*) Br^- o Co^{2+}.

Espontaneidad de las reacciones redox

Preguntas de repaso

19.19 Escriba las ecuaciones que relacionan el ΔG° y la K con la fem estándar de una celda. Defina todos los términos.

19.20 Argumente por qué es más conveniente medir la constante de equilibrio por métodos electroquímicos que por métodos químicos [véase la ecuación (18.10)].

Problemas

19.21 ¿Cuál es la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C?



$$Mg(s) + Zn^{2+}(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + Zn(s)$$

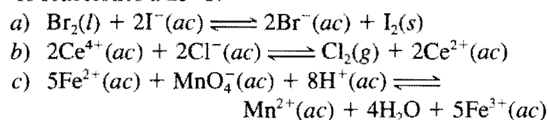
19.22 La constante de equilibrio de la reacción



$$Sr(s) + Mg^{2+}(ac) \rightleftharpoons Sr^{2+}(ac) + Mg(s)$$

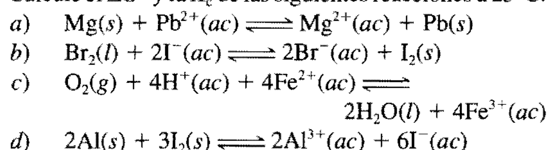
es 2.69×10^{12} a 25°C. Calcule el $E°$ de la celda formada por las semiceldas de Sr/Sr^{2+} y Mg/Mg^{2+}.

19.23 Utilice los potenciales estándar de reducción para encontrar la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 25°C:



a) $Br_2(l) + 2I^-(ac) \rightleftharpoons 2Br^-(ac) + I_2(s)$
b) $2Ce^{4+}(ac) + 2Cl^-(ac) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2Ce^{2+}(ac)$
c) $5Fe^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 4H_2O + 5Fe^{3+}(ac)$

19.24 Calcule el $\Delta G°$ y la K_c de las siguientes reacciones a 25°C:



a) $Mg(s) + Pb^{2+}(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + Pb(s)$
b) $Br_2(l) + 2I^-(ac) \rightleftharpoons 2Br^-(ac) + I_2(s)$
c) $O_2(g) + 4H^+(ac) + 4Fe^{2+}(ac) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + 4Fe^{3+}(ac)$
d) $2Al(s) + 3I_2(s) \rightleftharpoons 2Al^{3+}(ac) + 6I^-(ac)$

19.25 ¿Qué reacción espontánea se llevará a cabo en condiciones de estado estándar entre los iones Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} y Fe^{2+} en disolución acuosa? Calcule el $\Delta G°$ y la K_c de la reacción.

19.26 Dado que el $E°$ para la reacción de reducción $Cu^+(ac) + e^- \rightarrow Cu(s)$ es de 0.52 V, calcule el $E°$, el $\Delta G°$ y la K de la siguiente reacción a 25°C:



$$2Cu^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Efecto de la concentración en la fem de la celda

Preguntas de repaso

19.27 Escriba la ecuación de Nernst y explique todos los términos.

19.28 Escriba la ecuación de Nernst para los siguientes procesos a cierta temperatura T:
a) $Mg(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Sn(s)$
b) $2Cr(s) + 3Pb^{2+}(ac) \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 3Pb(s)$

Problemas

19.29 ¿Cuál es el potencial de una celda formada por las semiceldas de Zn/Zn^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C, si $[Zn^{2+}] = 0.25$ M y $[Cu^{2+}] = 0.15$ M?

19.30 Calcule el $E°$, el E y el ΔG de las siguientes reacciones de celda:
a) $Mg(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Sn(s)$
$[Mg^{2+}] = 0.045$ M, $[Sn^{2+}] = 0.035$ M
b) $3Zn(s) + 2Cr^{3+}(ac) \longrightarrow 3Zn^{2+}(ac) + 2Cr(s)$
$[Cr^{3+}] = 0.010$ M, $[Zn^{2+}] = 0.0085$ M

19.31 Calcule el potencial estándar de una celda formada por la semicelda de Zn/Zn^{2+} y el EEH. ¿Cuál será la fem de la celda si $[Zn^{2+}] = 0.45$ M, $P_{H_2} = 2.0$ atm y $[H^+] = 1.8$ M?

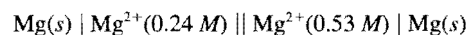
19.32 ¿Cuál es la fem de una celda formada por las semiceldas de Pb^{2+}/Pb y $Pt/H^+/H_2$ si $[Pb^{2+}] = 0.10$ M, $[H^+] = 0.050$ M y $P_{H2} = 1.0$ atm?

19.33 Con referencia al esquema de la celda que se muestra en la figura 19.1, calcule la proporción de $[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$ con la que se produce espontáneamente la siguiente reacción a 25°C:



$$Cu(s) + Zn^{2+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Zn(s)$$

19.34 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración:



$$Mg(s) \mid Mg^{2+}(0.24\ M) \parallel Mg^{2+}(0.53\ M) \mid Mg(s)$$

Baterías y celdas de combustible

Preguntas de repaso

19.35 Explique las diferencias entre una celda electroquímica primaria —una celda que no es recargable— y un acumulador (por ejemplo, el de plomo), que sí es recargable.

19.36 Analice las ventajas y desventajas de las celdas de combustible sobre las plantas de energía convencionales para la producción de electricidad.

Problemas

19.37 La celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno se describe en la sección 19.6. *a)* ¿Qué volumen de $H_2(g)$, almacenado a 25°C a una presión de 155 atm, se necesitaría para que un motor eléctrico funcione con una corriente de 8.5 A durante 3.0 h? *b)* ¿Qué volumen (en litros) de aire por minuto pasará a través de la celda a 25°C y 1.00 atm para que el motor funcione? Suponga que el aire tiene 20% de O_2 en volumen y que todo el O_2 se consume en la celda. Los demás componentes del aire no participan en las reacciones de esta celda. Suponga que el gas se comporta idealmente.

19.38 Calcule la fem estándar de la celda de combustible de propano descrita en la página 788 a 25°C, dado que el $\Delta G_f°$ del propano es −23.5 kJ/mol.

Corrosión

Preguntas de repaso

19.39 Los utensilios de acero, como las tuercas y los tornillos, suelen recubrirse con una delgada capa de cadmio. Explique qué función tiene esta capa.

19.40 El "hierro galvanizado" es una hoja de acero recubierta con zinc; las latas de "estaño" se fabrican de hojas de acero recubiertas con estaño. Describa qué función tienen estos recubrimientos y la electroquímica de las reacciones de corrosión que suceden cuando un electrólito entra en contacto con la superficie raspada de una hoja de hierro galvanizado o una lata de estaño.

19.41 La plata deslustrada contiene Ag_2S. Las manchas de los utensilios de plata se pueden quitar sumergiéndolos en un recipiente de aluminio que contenga una disolución de un electrólito inerte, tal como NaCl. Explique el principio electroquímico de este procedimiento. [El potencial estándar de reducción de la reacción de semicelda $Ag_2S(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + S^{2-}(ac)$ es −0.71 V.]

19.42 La tendencia del hierro a oxidarse depende del pH de la disolución. Explique esto.

Electrólisis

Preguntas de repaso

19.43 ¿Qué diferencia existe entre una celda electroquímica (como la de Daniell) y una celda electrolítica?

19.44 ¿Cuál es la contribución de Faraday a la electrólisis cuantitativa?

Problemas

19.45 La semirreacción en un electrodo es



$$Mg^{2+}(\text{fundido}) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$$

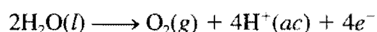
Calcule los gramos de magnesio que se formarán al aplicar 1.00 F al electrodo.

19.46 Considere la electrólisis del cloruro de bario fundido, $BaCl_2$. *a*) Escriba las semirreacciones. *b*) ¿Cuántos gramos de bario metálico se generan al pasar 0.50 A durante 30 minutos?

19.47 Considerando únicamente el costo de la electricidad, ¿sería más barato producir una tonelada de sodio o una tonelada de aluminio por electrólisis?

19.48 Si el costo de la electricidad para producir magnesio por electrólisis de cloruro de magnesio fundido es de 155 dólares por tonelada de metal, ¿cuál sería el costo (en dólares) de la electricidad necesaria para producir *a*) 10.0 toneladas de aluminio, *b*) 30.0 toneladas de sodio, *c*) 50.0 toneladas de calcio?

19.49 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es



$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

Si se recogen 0.076 L de O_2 a 25°C y 755 mmHg, ¿cuántos faradays de electricidad se tienen que pasar a través de la disolución?

19.50 ¿Cuántos faradays de electricidad se necesitan para producir *a*) 0.84 L de O_2 a exactamente 1 atm y 25°C a partir de una disolución acuosa de H_2SO_4; *b*) 1.50 L de Cl_2 a 750 mmHg a 20°C a partir de NaCl fundido; *c*) 6.0 g de Sn a partir de $SnCl_2$ fundido?

19.51 Calcule qué cantidades de Cu y Br_2 se producen por 1.0 h en unos electrodos inertes que están en contacto con una disolución de $CuBr_2$ al pasar una corriente de 4.50 A.

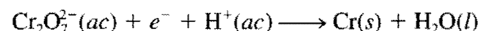
19.52 Durante la electrólisis de una disolución acuosa de $AgNO_3$, se depositaron 0.67 g de Ag después de cierto tiempo. *a*) Escriba la semirreacción de la reducción de la Ag^+. *b*) ¿Cuál es la probable semirreacción de oxidación? *c*) Calcule la cantidad de electricidad (en coulombs) utilizada.

19.53 Se pasa una corriente continua a través de $CoSO_4$ fundido hasta que se producen 2.35 g de cobalto metálico. Calcule el número de culombios de electricidad utilizada.

19.54 Una corriente eléctrica constante fluye durante 3.75 h a través de dos celdas electrolíticas conectadas en serie. Una de ellas contiene una disolución de $AgNO_3$ y la otra una disolución de $CuCl_2$. Durante este tiempo se depositan 2.00 g de plata en la primera celda. *a*) ¿Cuántos gramos de cobre se depositaron en la segunda celda? *b*) ¿Cuál es el flujo de corriente, en amperios?

19.55 ¿Cuál es la velocidad de producción (en kg por hora) de gas cloro en una celda electrolítica que utiliza NaCl acuoso como electrólito y por la cual pasa una corriente de 1.500×10^3 A? La eficiencia del ánodo para la oxidación del Cl^- es de 93.0%.

19.56 El recubrimiento de cromo se aplica por electrólisis a los objetos suspendidos en una disolución de dicromato, de acuerdo con la siguiente semirreacción (no balanceada):



$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + e^- + H^+(ac) \longrightarrow Cr(s) + H_2O(l)$$

¿Cuánto tiempo (en horas) tomaría aplicar un recubrimiento de cromo de 1.0×10^{-2} mm de espesor a la defensa de un auto, cuya área superficial es de 0.25 m^2, en una celda electrolítica en la que pasa una corriente de 25.0 A? (La densidad del cromo es 7.19 g/cm^3.)

19.57 Al pasar una corriente de 0.750 A durante 25.0 minutos en una disolución de $CuSO_4$, se depositaron 0.369 g de cobre. Con esta información, calcule la masa molar del cobre.

19.58 Mediante el paso de una corriente de 3.00 A durante 304 s, se depositaron 0.300 g de cobre a partir de una disolución de $CuSO_4$. Calcule el valor de la constante de Faraday.

19.59 En cierto experimento de electrólisis, se depositaron 1.44 g de Ag en una celda que contenía una disolución acuosa de $AgNO_3$, mientras que en otra celda, conectada en serie con la celda de $AgNO_3$, y que contenía una disolución acuosa de XCl_3, se depositaron 0.120 g de cierto metal X. Calcule la masa molar de X.

19.60 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es



$$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Si se recogen 0.845 L de H_2 a 25°C y 782 mmHg, ¿cuántos faradays de electricidad tuvieron que pasar a través de la disolución?

Problemas adicionales

19.61 Para cada una de las siguientes reacciones redox, *i*) escriba las semirreacciones; *ii*) escriba la ecuación balanceada para la reacción global; *iii*) determine en qué dirección procederá la reacción espontánea en condiciones de estado estándar:

a) $H_2(g) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Ni(s)$

b) $MnO_4^-(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Cl_2(g)$ (en solución ácida)

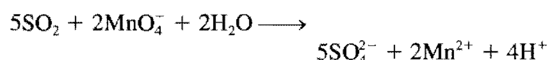
c) $Cr(s) + Zn^{2+}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Zn(s)$

19.62 La oxidación de 25.0 mL de una disolución de Fe^{2+} consume 26.0 mL de una disolución ácida de $K_2Cr_2O_7$ 0.0250 M. Balancee la siguiente ecuación y calcule la concentración molar del Fe^{2+}:



$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

19.63 El SO_2 presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La concentración de SO_2 se puede determinar por valoración con una disolución patrón de permanganato, de la siguiente forma:

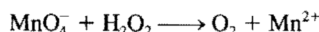


$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Calcule el número de gramos de SO_2 presentes en una muestra de aire si en la valoración se consumen 7.37 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.00800 *M*.

19.64 Una muestra de un mineral de hierro de 0.2792 g se disolvió en un exceso de una disolución ácida diluida. Todo el Fe(II) se convirtió en iones Fe(III). Para valorar la disolución se necesitaron 23.30 mL de $KMnO_4$ 0.0194 *M*. Calcule el porcentaje en masa de hierro en el mineral.

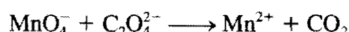
19.65 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente por valoración con una disolución valorada de permanganato de potasio en medio ácido, de acuerdo con la siguiente ecuación no balanceada:



$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + Mn^{2+}$$

a) Balancee esta ecuación. *b*) Si se gastaron 36.44 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.01652 *M* para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H_2O_2, calcule la molaridad de esta disolución.

19.66 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) está presente en muchas plantas y verduras. *a*) Balancee la siguiente ecuación en disolución ácida:



$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

b) Si una muestra de 1.00 g de $H_2C_2O_4$ consume 24.0 mL de disolución de $KMnO_4$ 0.0100 *M* para que se alcance el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de $H_2C_2O_4$ en la muestra?

19.67 Complete la tabla siguiente. Determine si la reacción de la celda es espontánea, no espontánea o está en equilibrio.

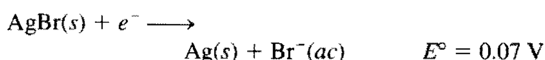
E	ΔG	Reacción de la celda
> 0		
	> 0	
$= 0$		

19.68 El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es insoluble en agua. Esta propiedad se ha utilizado para medir la cantidad de iones Ca^{2+} en la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución valorada de $KMnO_4$, como se describió en el problema 19.66. En una prueba se encuentra que el oxalato de calcio, aislado de una muestra de 10.0 mL de sangre, consume 24.2 mL de $KMnO_4$ 9.56×10^{-4} *M* en la valoración. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

19.69 Con la siguiente información, calcule el producto de solubilidad del AgBr:



$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = 0.80\ V$$



$$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(ac) \qquad E° = 0.07\ V$$

19.70 Considere la celda electroquímica formada por un EEH y una semicelda que utiliza la reacción $Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$. *a*) Calcule el potencial estándar de la celda. *b*) ¿Cuál es la reacción espontánea de la celda en condiciones de estado estándar? *c*) Calcule el potencial de la celda cuando el valor de $[H^+]$ en el electrodo de hidrógeno cambia a *i*) 1.0×10^{-2} *M*; *ii*) 1.0×10^{-5} *M*. Los demás reactivos se mantienen en condiciones de estado estándar. *d*) De acuerdo con el arreglo de esta celda, sugiera un diseño para un potenciómetro.

19.71 Una celda electroquímica está formada de un electrodo de plata que está en contacto con 346 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M* y un electrodo de magnesio que está en contacto con 288 mL de una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 0.100 *M*. *a*) Calcule el *E* de la celda a 25°C. *b*) Se pasa una corriente a través de la celda hasta que se depositan 1.20 g de plata en el electrodo de plata. Calcule el *E* de la celda en esta etapa.

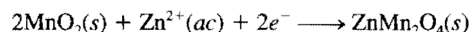
19.72 Explique por qué razón el gas cloro se puede preparar al electrolizar una disolución acuosa de NaCl, mientras que el gas flúor no se puede preparar por electrólisis de una disolución acuosa de NaF.

19.73 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración a 25°C:



$$Cu(s)\ |\ Cu^{2+}(0.080\ M)\ ||\ Cu^{2+}(1.2\ M)\ |\ Cu(s)$$

19.74 La reacción catódica en la celda de Leclanché está dada por la reacción



$$2MnO_2(s) + Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow ZnMn_2O_4(s)$$

Si una celda de Leclanché produce una corriente de 0.0050 A, calcule cuántas horas durará esta corriente si inicialmente hay 4.0 g de MnO_2 en la celda. Suponga que hay un exceso de iones Zn^{2+}.

19.75 Suponga que se le pide verificar experimentalmente las reacciones de los electrodos que se muestran en el ejemplo 19.8. Además del equipo y de la disolución, se le dan dos trozos de papel tornasol, uno azul y otro rojo. Describa los pasos que seguiría en este experimento.

19.76 Durante varios años no se tenía claro si los iones mercurio(I) existían en disolución como Hg^+ o como Hg_2^{2+}. Para distinguir entre estas dos posibilidades, se podría montar el siguiente sistema:



$$Hg(l)\ |\ \text{sol A}\ ||\ \text{sol B}\ |\ Hg(l)$$

donde la disolución A contiene 0.263 g de nitrato de mercurio(I) por litro y la disolución B contiene 2.63 g de nitrato de mercurio(I) por litro. Si la fem medida para esta celda es 0.0289 V a 18°C, ¿qué se podría concluir acerca de la naturaleza de los iones de mercurio(I)?

19.77 Una disolución acuosa de KI a la cual se añadieron unas gotas de fenolftaleína, se electrolizó con un dispositivo como el que se muestra en la página siguiente.

Describa lo que observaría en el ánodo y en el cátodo. (*Sugerencia*: el yodo molecular es ligeramente soluble en agua, pero en presencia de iones I^-, forma iones I_3^- de color café. (Véase el problema 12.102.)



19.78 Un trozo de magnesio metálico que pesa 1.56 g se sumerge en 100.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 *M* a 25°C. Calcule los valores de $[Mg^{2+}]$ y $[Ag^+]$ en disolución en equilibrio. ¿Cuál es la masa de magnesio remanente? El volumen permanece constante.

19.79 Describa un experimento que le permita determinar cuál es el cátodo y cuál es el ánodo en una celda electroquímica que utiliza electrodos de cobre y de zinc.

19.80 Una disolución acidificada se electrolizó usando electrodos de cobre. Al pasar una corriente constante de 1.18 A, el ánodo perdió 0.584 g después de 1.52×10^3 s. *a*) ¿Cuál es el gas producido en el cátodo y cuál es su volumen a TPE? *b*) Dado que la carga de un electrón es de 1.6022×10^{-19} C, calcule el número de Avogadro. Suponga que el cobre se oxida a iones Cu^{2+}.

19.81 En cierto experimento de electrólisis donde participan iones Al^{3+}, se recuperan 60.2 g de Al cuando se utiliza una corriente de 0.352 A. ¿Cuántos minutos duró la electrólisis?

19.82 Considere la oxidación del amoniaco:



$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$$

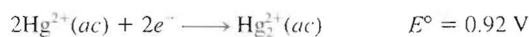
a) Calcule el $\Delta G°$ de la reacción. *b*) Si esta reacción fuera a utilizarse en una celda de combustible, ¿cuál debería ser el potencial estándar de la celda?

19.83 Se construye una celda electroquímica al sumergir un trozo de alambre de cobre en 25.0 mL de una disolución de $CuSO_4$ 0.20 *M* y una tira de zinc en 25 mL de una disolución de $ZnSO_4$ 0.20 *M*. *a*) Calcule la fem de la celda a 25°C y prediga lo que sucedería si se agrega un poco de disolución concentrada de NH_3 a *i*) la disolución de $CuSO_4$ y *ii*) la disolución de $ZnSO_4$. Suponga que el volumen en cada compartimiento se mantiene a 25.0 mL. *b*) En otro experimento se añadieron 25.0 mL de NH_3 3.00 *M* a la disolución de $CuSO_4$. Si la fem de la celda es 0.68 V, calcule la constante de formación (K_f) del $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

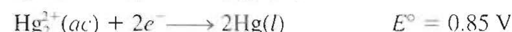
19.84 En un experimento de electrólisis, una estudiante pasa la misma cantidad de electricidad a través de dos celdas electrolíticas, una de ellas contiene una sal de plata y la otra una sal de oro. Al paso del tiempo, encuentra que se han depositado 2.64 g de Ag y 1.61 g de Au en los cátodos. ¿Cuál es el estado de oxidación del oro en la sal de oro?

19.85 A la gente que vive en los países con clima frío donde abunda la nieve, se les advierte que no calienten sus garages en el invierno. ¿En qué base electroquímica se fundamenta esta recomendación?

19.86 Dado que

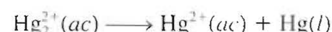


$$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac) \qquad E° = 0.92 \text{ V}$$



$$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) \qquad E° = 0.85 \text{ V}$$

Calcule el $\Delta G°$ y la *K* del siguiente proceso a 25°C:



$$Hg_2^{2+}(ac) \longrightarrow Hg^{2+}(ac) + Hg(l)$$

(La reacción anterior es un ejemplo de una *reacción de dismutación*, donde un elemento que está en un estado de oxidación puede ser oxidado y reducido al mismo tiempo.)

19.87 El flúor (F_2) se obtiene por electrólisis de fluoruro de hidrógeno líquido (HF) que contiene fluoruro de potasio (KF). *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global del proceso. *b*) ¿Cuál es la razón de agregar KF? *c*) Calcule el volumen de F_2 (en litros) recogido a 24.0°C y 1.2 atm después de electrolizar la disolución durante 15 h con una corriente de 502 A.

19.88 300 mL de una disolución de NaCl se electrolizaron durante 6.00 minutos. Si el pH de la disolución final fue 12.24, calcule la corriente promedio utilizada.

19.89 El cobre se purifica industrialmente por electrólisis. El cobre impuro actúa como ánodo, mientras que el cátodo es de cobre puro. Los electrodos se sumergen en una disolución de $CuSO_4$. Durante la electrólisis, el cobre del ánodo entra a la disolución como Cu^{2+}, mientras que los iones Cu^{2+} se reducen en el cátodo. *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global para este proceso electrolítico. *b*) Suponga que el ánodo estaba contaminado con Zn y Ag. Explique qué le sucede a estas impurezas durante la electrólisis. *c*) ¿Cuántas horas llevará obtener 1.00 kg de Cu con una corriente de 18.9 A?

19.90 Una disolución acuosa de una sal de platino se electroliza con una corriente de 2.50 A por 2.00 horas. Como resultado, se forman 9.09 g de Pt metálico en el cátodo. Calcule la carga de los iones Pt en esta disolución.

19.91 Considere una celda electroquímica que consta de un electrodo de magnesio en contacto con $Mg(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de cadmio que hace contacto con $Cd(NO_3)_2$ 1.0 *M*. Calcule el $E°$ de la celda y dibuje un diagrama en el que se muestren el cátodo, el ánodo y la dirección del flujo de electrones.

19.92 Una corriente de 6.00 A pasa durante 3.40 horas a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido. Si el volumen de O_2 gaseoso generado en el ánodo es 4.26 L (a TPE), calcule la carga (en culombios) de un electrón.

19.93 El oro no se disuelve en ácido nítrico ni en ácido clorhídrico concentrados. Sin embargo, el metal sí se disuelve en una mezcla de los dos ácidos (una parte de HNO_3 y tres partes de HCl en volumen), conocida como *agua regia*. *a*) Escriba la ecuación balanceada de esta reacción. (*Sugerencia*: entre los productos formados figuran $HAuCl_4$ y NO_2.) *b*) ¿Cuál es la función del HCl?

19.94 Explique por qué las celdas electroquímicas que más se utilizan dan voltajes de no más de 1.5 a 2.5 V. ¿Cuáles

son los proyectos para el desarrollo experimental de celdas electroquímicas que suministren voltajes de 5 V o más?

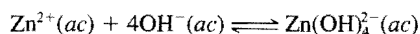
19.95 Una varilla de plata y un EEH se sumergen en una disolución acuosa saturada de oxalato de plata, $Ag_2C_2O_4$ a 25°C. La diferencia de potencial medido entre la varilla y el EEH es 0.589 V. Calcule la constante del producto de solubilidad del oxalato de plata.

19.96 El zinc es un metal anfotéro; es decir, reacciona con ácidos y con bases. El potencial estándar de reducción es −1.36 V para la reacción



$$Zn(OH)_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 4OH^-(ac)$$

Calcule la constante de formación (K_f) para la reacción:



$$Zn^{2+}(ac) + 4OH^-(ac) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(ac)$$

19.97 Utilice los datos de la tabla 19.1 para determinar si el peróxido de hidrógeno puede experimentar una reacción de dismutación en un medio ácido: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

19.98 Las magnitudes (pero *no* los signos) de los potenciales estándar de reducción de dos metales *X* y *Y* son



$$Y^{2+} + 2e^- \longrightarrow Y \qquad |E°| = 0.34\ V$$
$$X^{2+} + 2e^- \longrightarrow X \qquad |E°| = 0.25\ V$$

donde la notación || significa que sólo se muestra la magnitud (pero no el signo) del valor de $E°$. Cuando se conectan las semiceldas de *X* y *Y* los electrones fluyen desde *X* hacia *Y*. Cuando *X* se conecta a un EEH, los electrones fluyen desde *X* hacia el EEH. *a*) ¿Los valores de $E°$ de las reacciones de semicelda son positivos o negativos? *b*) ¿Cuál es la fem estándar de una celda formada por *X* y *Y*?

19.99 Una celda electroquímica se construye de la siguiente manera. Una semicelda consta de un alambre de platino sumergido en una disolución que contiene Sn^{2+} 1.0 *M* y Sn^{4+} 1.0 *M*; la otra semicelda tiene una varilla de talio sumergida en una disolución 1.0 *M* de Tl^+. *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global. *b*) ¿Cuál es la constante de equilibrio a 25°C? *c*) Cuál será el voltaje de la celda si la concentración de Tl^+ se incrementa diez veces? ($E°_{Tl^+/Tl} = -0.34$ V.)

19.100 Dado el potencial estándar de reducción del Au^{3+} en la tabla 19.1 y



$$Au^+(ac) + e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E° = 1.69\ V$$

conteste lo siguiente: *a*) ¿Por qué el oro no se opaca con el aire? *b*) ¿La siguiente reacción de dismutación podrá llevarse a cabo espontáneamente?



$$3Au^+(ac) \longrightarrow Au^{3+}(ac) + 2Au(s)$$

c) Prediga la reacción entre el oro y el flúor gaseoso.

19.101 La ingestión de una cantidad muy pequeña de mercurio no se considera peligrosa. ¿Esta aseveración seguiría siendo válida si en el jugo gástrico del estómago hubiera ácido nítrico en lugar de ácido clorhídrico?

19.102 Cuando se valoran 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} con 23.0 mL de $KMnO_4$ 0.0200 *M* (en ácido sulfúrico diluido), todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+}. La disolución se trata después con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+}. Por último, a la disolución se le agregan 40.0 mL de la misma disolución de $KMnO_4$ para oxidar los iones Fe^{2+} a Fe^{3+}. Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original.

19.103 Considere la celda de Daniell que se muestra en la figura 19.1. Cuando se observa externamente, el ánodo parece ser negativo y el cátodo positivo (los electrones fluyen del ánodo al cátodo). Sin embargo, en una disolución los aniones se mueven hacia el ánodo, lo cual significa que debe ser positivo para los aniones. Como el ánodo no puede ser al mismo tiempo positivo y negativo, dé una explicación para esta situación aparentemente contradictoria.

19.104 Las baterías de plomo se clasifican según el número de amperios que pueden suministrar por hora. *a*) Demuestre que 1 A · h = 3 600C. *b*) Los ánodos de plomo de cierto acumulador de plomo tienen una masa total de 406 g. Calcule la capacidad teórica máxima del acumulador en amperios por hora. Explique por qué en la práctica no se obtiene tanta energía del acumulador. (*Sugerencia*: suponga que todo el plomo se utilizará en la reacción electroquímica y consulte las reacciones del electrodo en la página 785) *c*) Calcule el $E°_{celda}$ y el $\Delta G°$ del acumulador.

19.105 La concentración de ácido sulfúrico en un acumulador de plomo que ha dado servicio en un automóvil durante cierto tiempo, se ha reducido de 38% en masa (densidad = 1.29 g/mL) a 26% en masa (1.19 g/mL). Suponga que el volumen del ácido permanece constante a 724 mL. *a*) Calcule la carga total en culombios suministrada por el acumulador. *b*) ¿Cuánto tiempo (en horas) tomará recargar la batería para tener la concentración original de ácido sulfúrico utilizando una corriente de 22.4 amperios?

19.106 Considere una celda de Daniell que opera en condiciones que no son estándares. Suponga que la reacción de la celda está multiplicada por dos. ¿Qué efecto tendrá esto en cada una de las siguientes cantidades en la ecuación de Nernst? *a*) *E*, *b*) $E°$, *c*) *Q*, *d*) *ln Q* y *e*) *n*?

19.107 Una cuchara se cubrió con plata mediante un proceso de electrólisis en una disolución de $AgNO_3$. *a*) Elabore un diagrama para este proceso. *b*) Si se depositaron 0.884 g de Ag en la cuchara a una corriente constante de 18.5 mA, ¿cuánto tiempo (en minutos) llevó el proceso electrolítico?

19.108 ¿El F_2 se podrá convertir en un agente oxidante más fuerte si se incrementa la concentración de H^+? Explique su respuesta.

19.109 El interés por los autos eléctricos ha aumentado notablemente. Enumere algunas ventajas y desventajas de los autos eléctricos en comparación con los automóviles de motor de combustión interna.

19.110 Calcule la presión de H_2 (en atm) necesaria para mantener el equilibrio en la siguiente reacción a 25°C:

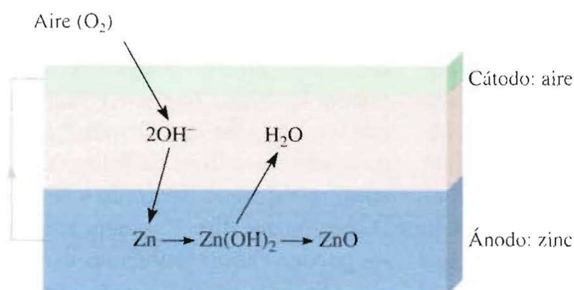


$$Pb(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Dado que $[Pb^{2+}] = 0.035$ *M* y la disolución se mantiene a un pH de 1.60.

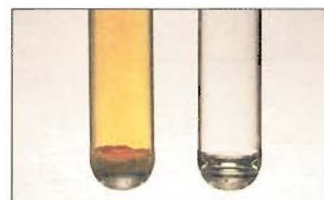
19.111 Un trozo de un listón de magnesio y un alambre de cobre se sumergen parcialmente en una disolución de HCl 0.1 *M* contenida en un vaso. Los metales se conectan externamente con otra pieza de alambre metálico. En las superficies de Cu y Mg se aprecian las burbujas que se desprenden. *a*) Escriba las ecuaciones que representen las reacciones que se llevan a cabo en los metales. *b*) ¿Qué evidencia visual buscaría para demostrar que el Cu no se oxida a Cu^{2+}? *c*) En alguna etapa, se añade una disolución de NaOH al vaso para neutralizar el HCl. Si se añade más NaOH, se forma un precipitado blanco. ¿De qué es el precipitado?

19.112 La batería de zinc y aire promete mucho para los automóviles eléctricos debido a que es ligera y recargable:



La transformación neta es $Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$. *a*) Escriba las semirreacciones en los electrodos de zinc y aire y calcule la fem estándar de la batería a 25°C. *b*) Calcule la fem en condiciones reales de operación, cuando la presión parcial de oxígeno es 0.21 atm. *c*) ¿Cuál es la densidad de energía (medida como la energía en kilojoules que puede obtenerse de un kilogramo de metal) del electrodo de zinc? *d*) Si se debe extraer una corriente de 2.1×10^5 A de la batería de zinc y aire, ¿qué volumen de aire (en litros) habría que suministrar a la batería por segundo? Suponga que la temperatura es 25°C y que la presión parcial de oxígeno es 0.21 atm.

19.113 Calcule el $E°$ de la reacción de mercurio con *a*) HCl 1 *M* y *b*) HNO_3 1 *M*. ¿Qué ácido oxidará el Hg a Hg_2^{2+} en condiciones de estado estándar? ¿Puede identificar cuál de los tubos de ensayo que se muestran en seguida contiene HNO_3 y Hg y cuál contiene HCl y Hg?



19.114 Dado que todos los metales alcalinos reaccionan con agua, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de estos metales como en el caso, por ejemplo, del zinc. Examine la siguiente reacción hipotética en un método indirecto



$$Li^+(ac) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow Li(s) + H^+(ac)$$

Empleando la ecuación adecuada presentada en este capítulo y los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule el $E°$ de la reacción $Li^+(ac) + e^- \rightarrow Li(s)$ a 298 K. Compare sus resultados con los de la tabla 19.1. (Busque la constante de Faraday en la cubierta interna del texto.)

Respuestas a los ejercicios

19.1 $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$. **19.2** No. **19.3** 0.34 V. **19.4** 1.1×10^{-42}. **19.5** $\Delta G° = -4.1 \times 10^2$ kJ/mol. **19.6** Sí. **19.7** 0.38 V. **19.8** Ánodo, O_2; catodo, H_2. **19.9** 2.0×10^4 A.



Misterio químico

El agua contaminada*

El vendedor fue elocuente y firme.

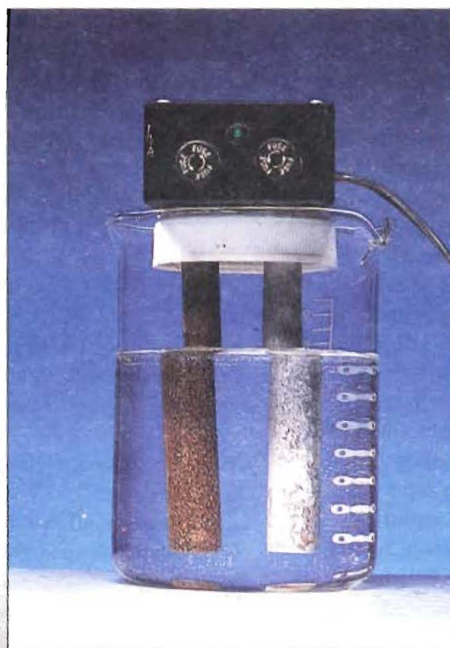
"¿Se ha dado cuenta de lo que hay en el agua que está bebiendo?" Antes de que Tom respondiera, continuó: "déjeme mostrarle". Primero llenó un vaso con agua del grifo de la cocina, luego armó un artefacto eléctrico que tenía un par de puntas de prueba y una bombilla, parecido a un aparato para medir conductividad. Sumergió las puntas de prueba en el agua y de inmediato se encendió la bombilla. Enseguida, el vendedor tomó otro vaso y vertió un poco de agua de un frasco en el que se leía "agua destilada". Esta vez la bombilla no se encendió al sumergir las puntas de prueba.

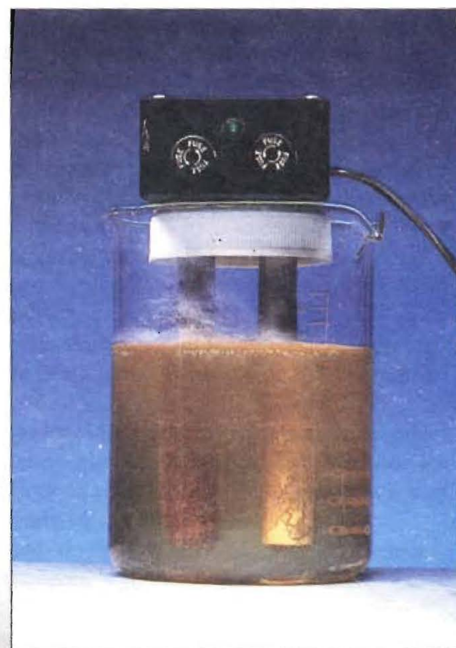
"Muy bien, ¿podría explicar la diferencia?", preguntó el vendedor con una sonrisa de triunfo. "Por supuesto", dijo Tom —recordando un experimento que había hecho en la escuela hacía mucho tiempo—, y contestó "los minerales que hay en el agua provocaron..."

"¡Correcto!", lo interrumpió el vendedor, "pero no estoy seguro de que haya notado lo dañina que se ha vuelto el agua que toma la gente en este país"; y enseguida le entregó a Tom un folleto titulado *El milagro del agua destilada* y le dijo: "lea la sección que dice 'Los depósitos minerales pueden causar problemas cardiacos'".

"El agua potable puede verse limpia, aunque sabemos que contiene minerales disueltos. Lo que mucha gente no sabe es que también contiene otras sustancias invisibles que son nocivas para la salud. Déjeme mostrarle." El vendedor procedió a hacer otra demostración. Esta vez, fabricó un artefacto al que llamó "precipitador" y que

* Adaptado con permiso para "Tainted Water", por Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, febrero, 1988, p. 13. Copyright 1988 American Chemical Society.





Precipitador con sus electrodos sumergidos en el agua. Izquierda: Antes de que inicie la electrólisis. Derecha: 15 minutos después de que la electrólisis empezó.

tenía dos grandes electrodos adheridos a una caja negra. "Vea lo que hay en nuestra agua potable", dijo mientras llenaba otro vaso grande con agua del grifo. El agua parecía limpia y pura. El vendedor conectó el *precipitador* a la toma de corriente ac (corriente alterna). En pocos segundos, comenzaron a formarse burbujas en los dos electrodos y el agua tomó un color amarillento. En unos minutos, la superficie se cubrió con una nata café y a los 15 minutos, el vaso de agua se había llenado con un precipitado café negruzco. Cuando repitió el experimento con agua destilada no pasó nada.

Tom estaba perplejo. "¿Quiere decir que todo este lodo viene del agua que bebo?" "¿De dónde más"?, contestó radiante el vendedor. "Lo que el precipitador hizo fue sacar a relucir los metales pesados y otras sustancias indeseables. Pero no se preocupe, este problema tiene remedio; mi compañía fabrica un destilador que convierte el agua potable en agua destilada, que es la única agua segura que se puede tomar. Por un costo de $600, con este destilador usted va a producir agua destilada por unos cuantos centavos, en lugar de pagar 80 centavos por un galón de agua del supermercado."

Tom estaba tentado, pero decidió esperar. Después de todo, $600 era pagar mucho por un aparato que sólo vio funcionar una vez. Antes de hacer la inversión, decidió preguntarle a su amiga Sara, la maestra de química de la escuela secundaria del vecindario. El vendedor dejó el precipitador para que Tom hiciera más pruebas y prometió regresar a los pocos días.

Pistas químicas

1. Cuando Sara examinó el precipitador, concluyó que se trataba de un dispositivo electrolítico con algo parecido a un electrodo de aluminio y un electrodo de hierro. Como la electrólisis no puede llevarse a cabo con corriente ac (¿por qué no?), el precipitador debería tener un rectificador, un dispositivo que transforma la corriente ac en dc (corriente directa). ¿Por qué el agua se calienta tan rápido durante la electrólisis?
2. A partir de la aparición del color café de los productos de la electrólisis, deduzca qué metal estaría actuando como cátodo y cuál como ánodo.
3. Escriba todas las posibles reacciones que suceden en el ánodo y en el cátodo. Explique por qué podría llevarse a cabo más de un tipo de reacción en los electrodos.
4. Al analizar la disolución, Sara detectó aluminio. Sugiera una posible estructura para el ion de este metal. ¿Qué propiedad del aluminio hace que se disuelva en una disolución?
5. Sugiera dos pruebas que confirmen la conclusión de Sara, esto es, que el precipitado se formó por reacción en los electrodos y no del agua del grifo.



El calor generado en una reacción termita se utiliza para soldar el acero y el hierro.

CAPÍTULO 20

Metalurgia y química de los metales

Introducción

Hasta este punto se han analizado, sobre todo, los principios fundamentales: las teorías del enlace químico, las fuerzas intermoleculares, velocidades y mecanismos de las reacciones químicas, el equilibrio, las leyes de la termodinámica y la electroquímica. Se requiere de una buena comprensión de estos conceptos para el estudio de las propiedades de los elementos metálicos representativos y de sus compuestos.

En este capítulo se estudiarán los métodos de extracción, refinación y purificación de metales, así como las propiedades de los metales que pertenecen a los elementos representativos. Se hará énfasis en 1. la abundancia y preparación de los metales, 2. las propiedades físicas y químicas de algunos de sus compuestos y 3. sus usos en la sociedad moderna y su función en los sistemas biológicos.

20.1 Abundancia de los metales

La mayoría de los metales proviene de los minerales. Un ***mineral*** es *una sustancia de origen natural, con una composición química característica, dentro de cierto intervalo. Un depósito mineral cuya concentración es adecuada, en el aspecto económico, para extraer el metal deseado,* se conoce como ***mena***. En la tabla 20.1 aparecen los principales tipos de minerales y en la figura 20.1 se presenta una clasificación de los metales de acuerdo con sus minerales.

Los metales más abundantes que existen como minerales en la corteza terrestre son aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, titanio y manganeso (véase la página 47). El agua de mar es una rica fuente de algunos iones metálicos, como Na^+, Mg^{2+} y Ca^{2+}. Grandes zonas de la plataforma oceánica están cubiertas por *nódulos de manganeso*, los cuales se componen principalmente por manganeso, junto con hierro, níquel, cobre y cobalto en estado de combinación química (figura 20.2).

20.2 Procesos metalúrgicos

La ***metalurgia*** es *la ciencia y tecnología de la separación de los metales a partir de sus menas y aleaciones.* Una ***aleación*** es *una disolución sólida de dos o más metales, o de un metal o metales con uno o más no metales.*

Los tres pasos principales en la recuperación de un metal a partir de su mena son 1. la preparación de la mena, 2. la producción del metal y 3. la purificación del metal.

Preparación de la mena

En el tratamiento preliminar de una mena, el mineral deseado se separa de los materiales de desecho, casi siempre arcillas y minerales de silicatos, que en general reciben el nombre de *ganga*. Un método muy utilizado para llevar a cabo esta separación se denomina *flotación*. En este proceso, la mena se muele finamente y se vierte en agua que contiene aceite y detergente. La mezcla líquida se bate o se le introduce aire para formar una espuma. El aceite moja las partículas de mineral de manera selectiva y las arrastra hacia la superficie de la espuma, mientras que la ganga se deposita en el fondo. La espuma se recoge, se rompe y se seca para recuperar las partículas minerales.

Tabla 20.1 Principales tipos de minerales

Tipo	Minerales
Metales sin combinar	Ag, Au, Bi, Cu, Pd, Pt
Carbonatos	$BaCO_3$ (witherita), $CaCO_3$ (calcita, piedra caliza), $MgCO_3$ (magnesita), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomita), $PbCO_3$ (cerusita), $ZnCO_3$ (smithsonita)
Halogenuros	CaF_2 (fluorita), NaCl (halita), KCl (silvita), Na_3AlF_6 (criolita)
Óxidos	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (bauxita), Al_2O_3 (corindón), Fe_2O_3 (hematita), Fe_3O_4 (magnetita), Cu_2O (cuprita), MnO_2 (pirolusita), SnO_2 (casiterita), TiO_2 (rutilo), ZnO (cincita)
Fosfatos	$Ca_3(PO_4)_2$ (roca fosfórica), $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroxiapatita)
Silicatos	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (berilo), $ZrSiO_4$ (zircón), $NaAlSi_3O_8$ (albita), $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (talco)
Sulfuros	Ag_2S (argentita), CdS (grenoquita), Cu_2S (calcocita), FeS_2 (pirita), HgS (cinabrio), PbS (galena), ZnS (esfalerita)
Sulfatos	$BaSO_4$ (barita), $CaSO_4$ (anhidrita), $PbSO_4$ (anglesita), $SrSO_4$ (celestita), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomita)

Sulfuros

Cloruros

Óxidos

Sin combinar

Otros compuestos, véase el pie de la figura

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li	Be																
Na	Mg											Al					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

FIGURA 20.1 *Los metales y sus minerales más conocidos. El litio se encuentra en el espodumeno ($LiAlSi_2O_6$) y el berilio, en el berilo (véase la tabla 20.1). Los minerales en los que se encuentra el resto de los metales alcalinotérreos son carbonatos y sulfatos. Los minerales del Sc, Y y La son fosfatos. Algunos metales se encuentran en más de un tipo de mineral importante. Por ejemplo, el hierro, además de encontrarse como sulfuro, se encuentra como óxidos en la hematita (Fe_2O_3) y en la magnetita (Fe_3O_4); y el aluminio, además del óxido, se encuentra en el berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). El tecnecio (Tc) es un elemento sintético.*

Otro proceso de separación física emplea las propiedades magnéticas de ciertos minerales. Los ***metales ferromagnéticos*** *son fuertemente atraídos por los imanes.* En particular, el mineral magnetita (Fe_3O_4), se puede separar de la ganga utilizando un fuerte electroimán. Otro metal ferromagnético es el cobalto.

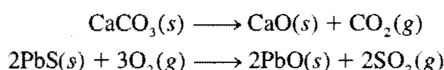


FIGURA 20.2 *Nódulos de manganeso en el fondo oceánico.*

El mercurio forma amalgamas con numerosos metales. Una ***amalgama*** es *una aleación de mercurio con otro metal o metales.* Por ello se utiliza mercurio para extraer un metal de su mena. El mercurio disuelve la plata y el oro contenidos en una mena para formar una amalgama líquida, que se separa con facilidad del resto de la mena. El oro o la plata se recuperan fácilmente mediante la destilación del mercurio.

Producción de metales

Debido a que los metales, en sus formas combinadas, siempre tienen números de oxidación positivos, la producción de un metal libre es un proceso de reducción. En ocasiones es necesario realizar operaciones preliminares para llevar el metal a un estado químico más adecuado para la reducción. Por ejemplo, una mena es *tostada* para eliminar las impurezas volátiles y, al mismo tiempo, convertir los carbonatos y sulfuros en los óxidos correspondientes, los cuales se pueden reducir mejor para producir los metales puros:



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$2PbS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$$

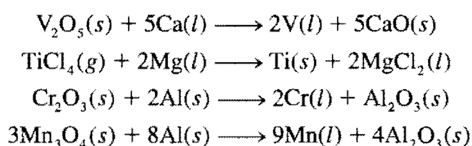
Esta última ecuación destaca el hecho de que la conversión de sulfuros en óxidos es una importante fuente de dióxido de azufre, uno de los contaminantes más comunes del aire (página 719).

La forma de obtener un metal puro por reducción de sus compuestos depende del potencial estándar de reducción del metal (véase la tabla 19.1). La tabla 20.2 resume los procesos de reducción de algunos metales. Por lo general, los principales procesos metalúrgicos que se utilizan en la actualidad involucran la ***pirometalurgia***, *procesos que se llevan a cabo a temperaturas elevadas.* En estos procedimientos se logra la reducción por medios químicos o electroquímicos.

Reducción química

Un metal más electropositivo tiene un potencial estándar de reducción más negativo (véase la tabla 19.1).

Es posible utilizar como agente reductor un metal más electropositivo que otro para separar a este último a partir de sus compuestos a altas temperaturas:



$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$
$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$
$$Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow 2Cr(l) + Al_2O_3(s)$$
$$3Mn_3O_4(s) + 8Al(s) \longrightarrow 9Mn(l) + 4Al_2O_3(s)$$

En algunos casos, incluso el hidrógeno molecular se emplea como agente reductor, como en la preparación del tungsteno (que se utiliza en los filamentos de las bombillas) a partir del óxido de tungsteno (VI):



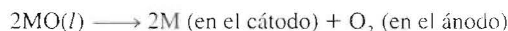
$$WO_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3H_2O(g)$$

Tabla 20.2 Procesos de reducción de algunos metales comunes

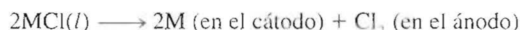
	Metal	Proceso de reducción
Actividad metálica decreciente ↓	Litio, sodio, magnesio, calcio	Reducción electrolítica del cloruro fundido
	Aluminio	Reducción electrolítica del óxido anhidro (en criolita fundida)
	Cromo, manganeso, titanio, vanadio, hierro, zinc	Reducción del óxido metálico con un metal más electropositivo, o reducción con coque y monóxido de carbono
	Mercurio, plata, platino, cobre, oro	Estos metales se encuentran en estado libre (sin combinarse) o pueden obtenerse por tostado de sus sulfuros

Reducción electrolítica

La reducción electrolítica se aplica a los metales muy electropositivos, como el sodio, el magnesio y el aluminio. Por lo general, el proceso se lleva a cabo con el óxido o el halogenuro del metal, anhidros y fundidos:



$$2MO(l) \longrightarrow 2M \text{ (en el cátodo)} + O_2 \text{ (en el ánodo)}$$



$$2MCl(l) \longrightarrow 2M \text{ (en el cátodo)} + Cl_2 \text{ (en el ánodo)}$$

Los procedimientos específicos se describirán más adelante.

La metalurgia del hierro

El hierro existe en la corteza terrestre en muchos minerales diferentes, como la pirita de hierro (FeS_2), la siderita ($FeCO_3$), la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4, a menudo representada como $FeO \cdot Fe_2O_3$). De todos ellos, la hematita y la magnetita son especialmente útiles para la extracción del hierro. El proceso metalúrgico del hierro implica la reducción química de los minerales con carbón (en forma de coque) en un alto horno (figura 20.3). Por la parte alta del horno se introducen la mena concentrada de hierro, piedra caliza ($CaCO_3$) y coque. Se hace pasar una corriente de aire caliente desde la parte inferior del horno hacia arriba, de aquí el nombre *alto horno*. El oxígeno gaseoso reacciona con el carbono del coque para formar principalmente monóxido de carbono y algo de dióxido de carbono. Estas reacciones son muy exotérmicas y, a medida que se elevan los gases calientes CO y CO_2, reaccionan con los óxidos de hierro en diferentes zonas de temperatura, como se ilustra en la figura 20.3. Las etapas cruciales en la extracción del hierro son

La extracción del hierro a partir de FeS_2 conduce a la producción de SO_2 y de la lluvia ácida.

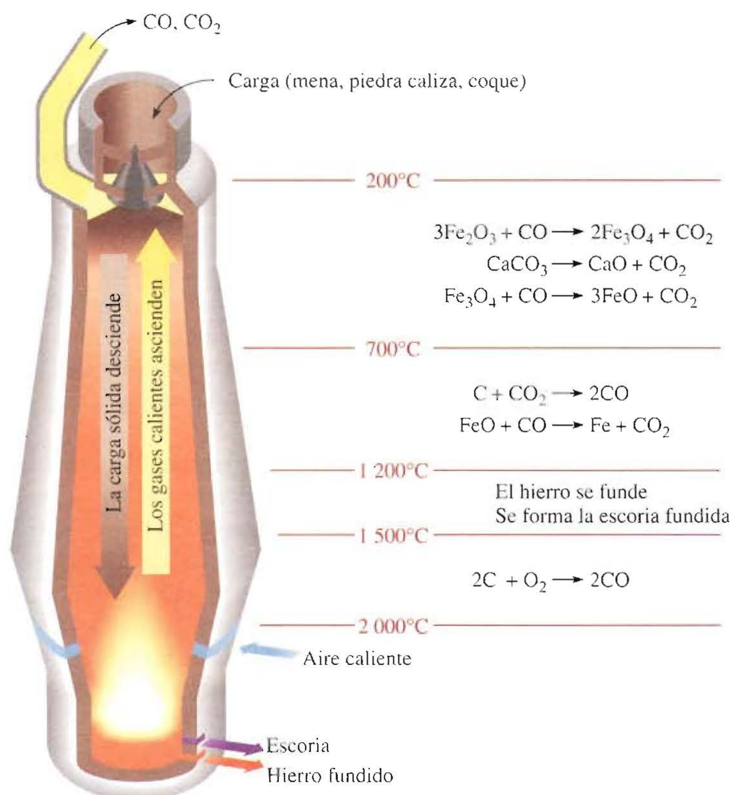
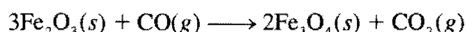


FIGURA 20.3 *Un alto horno. La mena del hierro, la piedra caliza y el coque se introducen por la parte superior del horno. El hierro se obtiene de la mena por reducción con el carbono.*



$$3Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$$



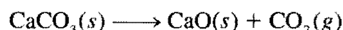
$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$$



$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(l) + CO_2(g)$$

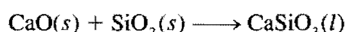
El $CaCO_3$ y otros compuestos que se utilizan para formar una mezcla fundida con las impurezas de la mena para facilitar su eliminación reciben el nombre de *fundentes*.

La piedra caliza se descompone en el horno como sigue:

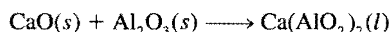


$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

El óxido de calcio reacciona con las impurezas del hierro, que son arena (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3):



$$CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$



$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow Ca(AlO_2)_2(l)$$

La mezcla de silicato de calcio y aluminato de calcio que se mantiene fundida a la temperatura del horno se conoce como *escoria*.

Conforme transcurre el tiempo, la mena desciende hacia la parte inferior del horno; para entonces, la mayor parte ha sido reducida a hierro. La temperatura de la parte baja del horno es superior al punto de fusión del hierro impuro, por lo que el hierro fundido que se encuentra en la parte baja del horno se puede drenar hacia un recipiente. Debido a que la escoria es menos densa, forma una capa sobre el hierro fundido y es posible separarla en ese momento, como se observa en la figura 20.3.

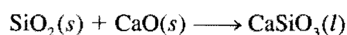
El hierro que se extrae en esta forma contiene muchas impurezas y se denomina *hierro colado*; puede contener hasta 5% de carbono y algo de silicio, fósforo, manganeso y azufre. Algunas de las impurezas provienen de los minerales de silicatos y fosfatos, mientras que el carbono y el azufre provienen del coque. El hierro colado es granular y quebradizo. Tiene un punto de fusión relativamente bajo (unos 1 180°C), por lo que es moldeable; por esta razón, también se le conoce como *hierro fundido*.

Manufactura del acero

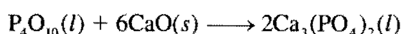
La manufactura del acero es una de las industrias metalúrgicas más importantes. En Estados Unidos, el consumo anual de acero está muy por encima de los 100 millones de toneladas. El acero es una aleación del hierro que contiene entre 0.03 y 1.4% de carbono, además de diversas cantidades de otros elementos. La amplia gama de propiedades mecánicas útiles asociadas con el acero se debe esencialmente a su composición química y al tratamiento térmico de un tipo particular de acero.

Mientras que la producción del hierro es un proceso de reducción (transformación de los óxidos de hierro en hierro metálico), la conversión de hierro en acero es un proceso de oxidación en el que las impurezas indeseables se separan del hierro mediante su reacción con oxígeno gaseoso. Uno de los numerosos métodos utilizados en la manufactura del acero es el *proceso básico con oxígeno*. En la actualidad este proceso es el medio más común para producir acero, como consecuencia de la facilidad de operación y los tiempos relativamente cortos (alrededor de 20 minutos) que se requieren para cada conversión en gran escala (cientos de toneladas).

En la figura 20.4 se muestra el proceso básico con oxígeno. El hierro fundido proveniente del alto horno se vierte en un recipiente cilíndrico que se encuentra en posición vertical. Entonces se introduce oxígeno gaseoso a presión, sobre el hierro fundido, a través de un tubo enfriado con agua. En estas condiciones, el manganeso, el fósforo, el silicio, así como el exceso de carbono, reaccionan con el oxígeno para formar óxidos. Estos óxidos reaccionan con los fundentes apropiados (por ejemplo, CaO o SiO_2) para formar escoria. El tipo de fundente seleccionado depende de la composición del hierro. Si las principales impurezas son silicio y fósforo, al hierro se le agrega un fundente básico como el CaO:



$$SiO_2(s) + CaO(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$



$$P_4O_{10}(l) + 6CaO(s) \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2(l)$$

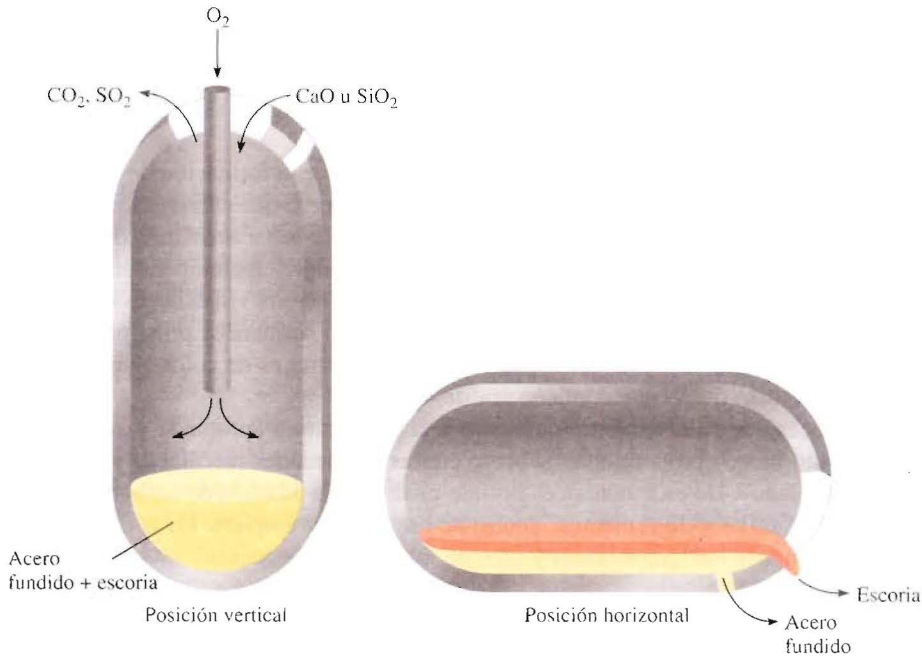
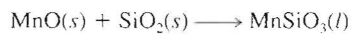


FIGURA 20.4 *Proceso básico con oxígeno para la manufactura del acero. La capacidad de un recipiente típico es de 100 toneladas de hierro fundido.*

Por otra parte, si la impureza predominante es el manganeso, entonces se requiere de un fundente ácido como el SiO_2 para formar la escoria:



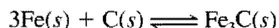
$$MnO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow MnSiO_3(l)$$

El acero fundido se muestrea a intervalos. Cuando se ha alcanzado la mezcla deseada de carbono y otras impurezas, se hace girar el recipiente hasta una posición horizontal, de modo que se pueda decantar el acero (figura 20.5).



FIGURA 20.5 *Manufactura del acero.*

Las propiedades del acero no sólo dependen de su composición química, sino también de su tratamiento térmico. A altas temperaturas, el hierro y el carbono se combinan en el acero para formar el carburo de hierro, Fe_3C, llamado *cementita:*



$$3Fe(s) + C(s) \rightleftharpoons Fe_3C(s)$$

La reacción directa es endotérmica, por lo que se favorece la formación de cementita a altas temperaturas. Cuando se enfría en forma lenta el acero que contiene cementita, el equilibrio de la reacción anterior se invierte y el carbono se separa en forma de pequeñas partículas de grafito, las cuales imparten al acero un color gris. (A temperatura ambiente también se lleva a cabo la descomposición lenta de la cementita.) Si el acero se enfría de manera rápida, no se alcanza el equilibrio y el carbono permanece principalmente en forma de cementita, Fe_3C. El acero que contiene cementita es de color claro y es más duro y quebradizo que el que contiene grafito.

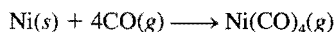
El proceso de calentamiento del acero a la temperatura apropiada y su posterior enfriamiento brusco proporcionan al acero ciertas propiedades mecánicas y se conoce como "templado". De esta manera es posible modificar la relación de carbono presente en forma de grafito y de cementita, dentro de límites muy amplios. En la tabla 20.3 se indica la composición, propiedades y usos de varios tipos de acero.

Purificación de metales

Los metales preparados por reducción casi siempre requieren un tratamiento posterior para eliminar algunas impurezas. Por supuesto, el grado de purificación depende del uso a que se destine el metal. Tres procedimientos comunes de purificación son destilación, electrólisis y refinación por zonas.

Destilación

Los metales que tienen bajos puntos de ebullición, como el mercurio, el magnesio y el zinc, se pueden separar de otros metales mediante destilación fraccionada. Un método de destilación fraccionada muy conocido es el proceso de Mond[1] para la purificación del níquel. Se pasa monóxido de carbono gaseoso sobre el níquel metálico impuro a 70°C aproximadamente, para formar el tetracarbonilníquel, que es volátil (su punto de ebullición es 43°C) y es una sustancia muy tóxica que se separa de las impurezas menos volátiles por destilación:



$$Ni(s) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

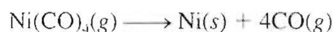
El níquel metálico puro se recupera del $Ni(CO)_4$ por calentamiento del gas a 200°C:

Tabla 20.3 Tipos de acero

	Composición (porcentaje en masa)*								
Tipo	**C**	**Mn**	**P**	**S**	**Si**	**Ni**	**Cr**	**Otros**	**Usos**
Sencillo	1.35	1.65	0.04	0.05	0.06	—	—	Cu (0.2-0.6)	Productos laminados, herramientas
Alta resistencia	0.25	1.65	0.04	0.05	0.15-0.9	0.4-1.0	0.3-1.3	Cu (0.01-0.08)	Construcción, turbinas de vapor
Inoxidable	0.03-1.2	1.0-10	0.04-0.06	0.03	1-3	1-22	4.0-27	—	Utensilios de cocina, navajas de rasurar

**Un número aislado indica la cantidad máxima de la sustancia presente.*

[1]Ludwig Mond (1839-1909). Químico británico de origen alemán. Mond realizó muchas contribuciones importantes a la química industrial. Se ha dicho que su método para la purificación del níquel convirtiéndolo en el compuesto volátil $Ni(CO)_4$, es como haberle dado "alas" al metal.



$$Ni(CO)_4(g) \longrightarrow Ni(s) + 4CO(g)$$

El monóxido de carbono que se desprende se recicla en el proceso.

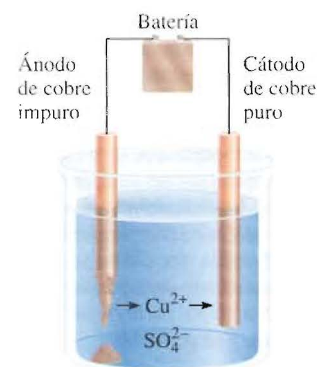


FIGURA 20.6 *Purificación electrolítica del cobre.*

Electrólisis

La electrólisis es otra importante técnica de purificación. El cobre metálico obtenido por tostación del sulfuro de cobre, por lo general contiene impurezas como zinc, hierro, plata y oro. Los metales más electropositivos se eliminan por un proceso electrolítico en el cual el cobre impuro actúa como ánodo y el cobre *puro* actúa como cátodo, en una disolución de ácido sulfúrico que contiene iones Cu^{2+} (figura 20.6). Las reacciones son:



$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2e^-$$



$$\text{Cátodo (reducción):} \quad Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Los metales reactivos en el ánodo de cobre, como el hierro y el zinc, se oxidan en el ánodo y pasan a la disolución en forma de iones Fe^{2+} y Zn^{2+}. Sin embargo, no se reducen en el cátodo. Los metales menos electropositivos, como el oro y la plata, no se oxidan en el ánodo. Por último, a medida que se disuelve el ánodo de cobre, estos metales caen al fondo de la celda. Así, el resultado neto de este proceso electrolítico es la transferencia del cobre desde el ánodo hacia el cátodo. El cobre preparado de esta manera tiene una pureza mayor del 99.5% (figura 20.7).

Las impurezas metálicas que se separan del ánodo de cobre son valiosos subproductos con cuya venta frecuentemente se paga la electricidad utilizada para la electrólisis.

Refinación por zonas

Otro método que se utiliza a menudo para la obtención de metales muy puros es la refinación por zonas. En este proceso, una varilla metálica que contiene algunas impurezas se pasa a través de una espiral eléctrica caliente que funde el metal (figura 20.8). La

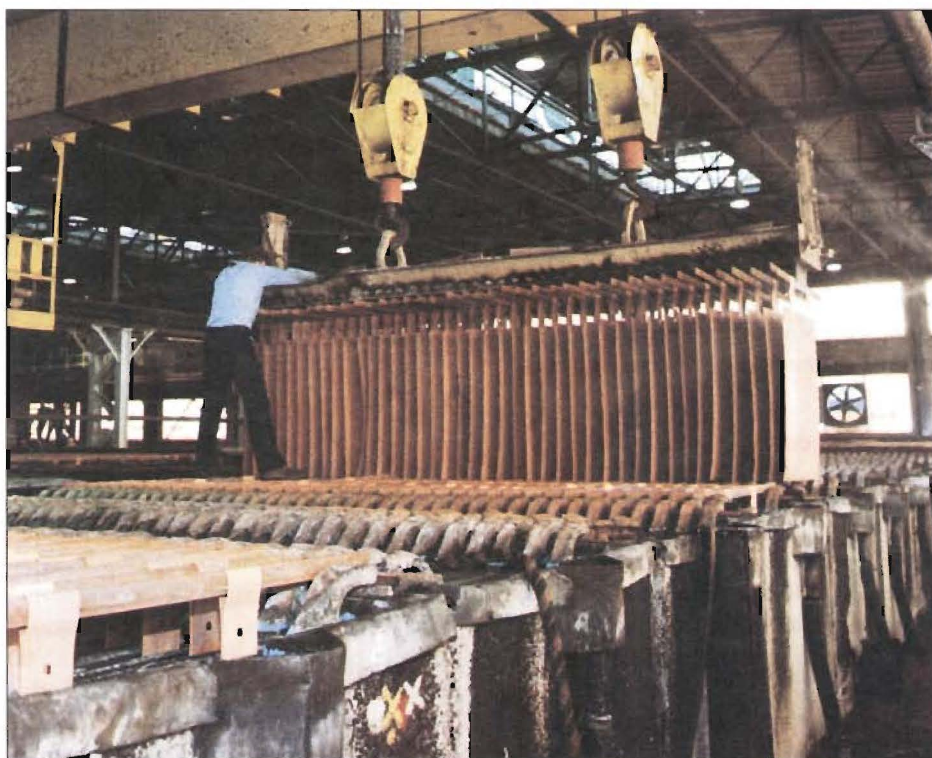


FIGURA 20.7 *Cátodos de cobre utilizados en el proceso de electrorrefinación.*

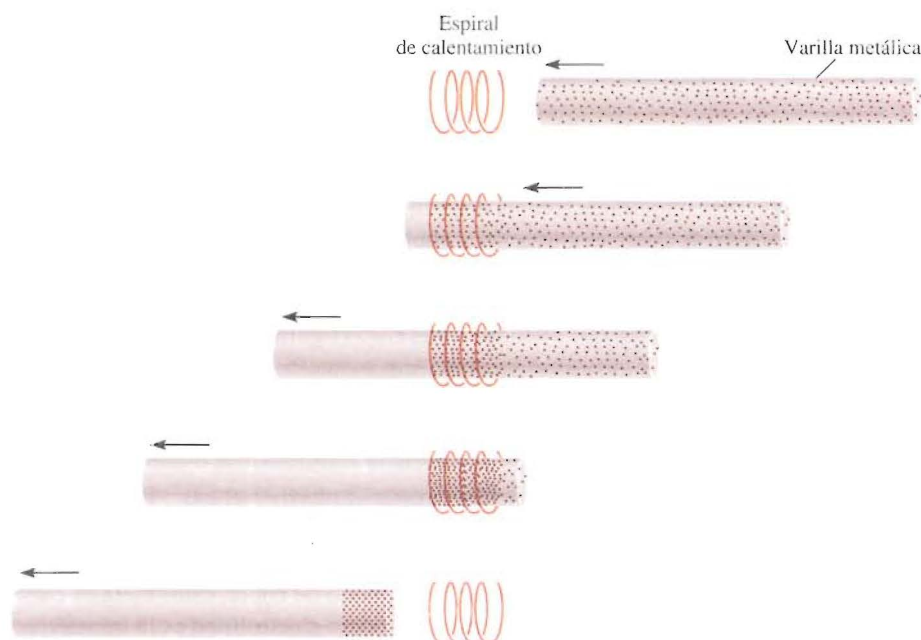


FIGURA 20.8 *Técnica de refinación por zonas para la purificación de metales. De arriba hacia abajo: se pasa lentamente una varilla del metal impuro a través de una espiral caliente. A medida que el metal avanza, las impurezas se disuelven en la porción fundida del metal, mientras que el metal puro cristaliza delante de la zona fundida. Por último se deja enfriar el extremo de la varilla, que contiene la mayor parte de las impurezas, y se corta.*

mayoría de las impurezas se disuelve en el metal fundido. A medida que emerge la varilla de la espiral eléctrica, se enfría y cristaliza el metal puro, dejando las impurezas en la porción metálica fundida que está todavía en el interior de la espiral eléctrica. (Esto es semejante a la congelación de agua de mar, en la que el sólido que se separa es, sobre todo, disolvente puro: agua. En la refinación por zonas, el metal líquido actúa como disolvente y las impurezas, como solutos.) Cuando la zona fundida que lleva las impurezas —ahora a mayor concentración— llega al final de la varilla, se deja enfriar y después se corta. La repetición de este procedimiento varias veces da como resultado un metal con una pureza superior al 99.99%.

20.3 Teoría de las bandas de conductividad

En la sección 11.6 se estudió que la capacidad de los metales para conducir el calor y la electricidad se explica a partir de la teoría del orbital molecular. Para comprender mejor las propiedades de conductividad de los metales, es necesario aplicar los conocimientos de mecánica cuántica. El modelo que se utilizará para estudiar el enlace metálico es la ***teoría de las bandas***, llamada así porque establece que *los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de las "bandas" que se forman por el solapamiento de los orbitales moleculares.* También se aplicará la teoría de las bandas a una clase de elementos que se denominan semiconductores.

Conductores

Los metales se caracterizan por su alta conductividad eléctrica. Considere, por ejemplo, el magnesio. La configuración electrónica del Mg es [Ne]$3s^2$, de manera que cada átomo tiene dos electrones de valencia en orbital 3*s*. En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca unos de otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo de magnesio se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo que da como resultado el solapamiento de orbitales. En el capítulo 10 se vio que, en términos de la teoría del orbital molecular, la interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace. Debido a que el número de átomos que existe, incluso en un pequeño trozo de magnesio, es muy grande (del orden de 10^{20} átomos), el

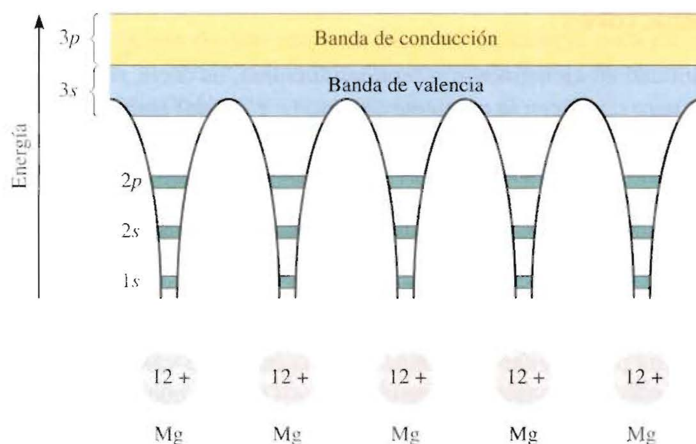


FIGURA 20.9 *Formación de las bandas de conducción en el magnesio. Los electrones de los orbitales 1s, 2s y 2p se localizan en cada átomo de Mg. Sin embargo, los orbitales 3s y 3p se solapan formando orbitales moleculares deslocalizados, denominados bandas. Los electrones de la banda de conducción pueden viajar a través del metal y esto explica la conductividad eléctrica del mismo.*

número de orbitales moleculares que forman también es muy grande. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que quedan mejor descritos como una "banda" (figura 20.9). Estos niveles energéticos *llenos* y tan parecidos constituyen la *banda de valencia*. La parte superior de los niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados y vacíos que se forman por el solapamiento de los orbitales $3p$. Este conjunto de niveles *vacíos* cercanos recibe el nombre de *banda de conducción*.

Es posible imaginar un cristal metálico como un conjunto de iones positivos inmerso en un mar de electrones de valencia deslocalizados (véase la figura 11.30). La gran fuerza de cohesión que resulta de la deslocalización es, en parte, responsable de la fuerza que se manifiesta en la mayoría de los metales. Debido a que la banda de valencia y la banda de conducción son adyacentes entre sí, es casi despreciable la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón de valencia a la banda de conducción. Una vez aquí, el electrón puede desplazarse libremente a través de todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones. Esta libertad de movimiento explica el hecho de que los metales son buenos ***conductores***, es decir, son *capaces de conducir la corriente eléctrica.*

¿Por qué las sustancias como la madera o el vidrio no conducen la electricidad como lo hacen los metales? En la figura 20.10 se da una respuesta a esta pregunta. En esencia, la conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento y del estado de ocupación de las bandas de energía. En el caso del magnesio y de otros metales, las bandas de valencia son adyacentes a las bandas de conducción y, por tanto, estos metales actúan fácilmente como conductores. Por otra parte, en la madera y el vidrio el espacio entre las bandas de valencia y las bandas de conducción es mucho mayor que en un metal. Como consecuencia, se requiere mucha mayor energía para excitar un electrón hacia la banda de conducción. La ausencia de esta energía impide la libre movilidad de los electrones. Por tanto, el vidrio y la madera son ***aislantes***, *incapaces de conducir la electricidad.*

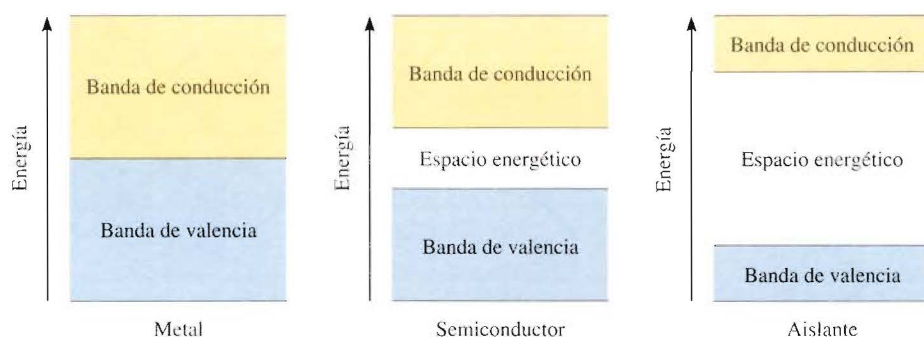


FIGURA 20.10 *Comparación de los espacios energéticos entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, en un semiconductor y en un aislante. En un metal el espacio energético es prácticamente inexistente; en un semiconductor es muy pequeño y en un aislante es muy grande, por lo que se dificulta la promoción de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción.*

Semiconductores

Una gran cantidad de elementos son ***semiconductores***, es decir, *por lo general no son conductores, pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos*. Los elementos del grupo 4A, como el silicio y el germanio, son especialmente útiles para este propósito. El uso de los semiconductores en transistores y en celdas solares, por mencionar dos aplicaciones, ha revolucionado la industria electrónica durante las últimas décadas, lo que ha permitido la fabricación de equipo electrónico en miniatura.

El espacio energético entre las bandas llenas y las bandas vacías en estos sólidos es mucho menor que en el caso de los aislantes (véase la figura 20.10). Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. Observe que este comportamiento es opuesto al de los metales. La capacidad de un metal para conducir la electricidad *disminuye* al aumentar la temperatura, ya que, a mayores temperaturas, se acentúa la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones.

La capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad también se puede incrementar mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertas impurezas al elemento, proceso que se denomina *dopado*. Considere lo que ocurre cuando se añaden trazas de boro o fósforo al silicio sólido. (Aproximadamente, sólo cinco de cada millón de átomos de silicio se sustituyen por átomos de B o P.) La estructura del silicio sólido es semejante a la del diamante; cada átomo de silicio está unido por enlaces covalentes a otros cuatro átomos de Si. El fósforo ([Ne]$3s^23p^3$) tiene un electrón de valencia más que el silicio ([Ne]$3s^23p^2$), de modo que sobra un electrón de valencia, después de que cuatro de ellos se utilizan para formar los cuatro enlaces covalentes con el silicio (figura 20.11). Es posible separar este electrón extra del átomo de fósforo mediante la aplicación de un voltaje a través del sólido. El electrón libre se puede mover a través de la estructura y funcionar como un electrón de conducción. Las impurezas de este tipo se conocen como ***impurezas donadoras***, ya que *proporcionan electrones de conducción. Los sólidos que contienen impurezas donadoras* se llaman ***semiconductores tipo-n***, en donde *n* significa negativo (la carga del electrón "extra").

Si se añade boro al silicio ocurre el efecto contrario. Un átomo de boro tiene tres electrones de valencia ($1s^22s^22p^1$). Así, por cada átomo de boro en el cristal de silicio hay un *hueco* en un orbital de unión. Es posible excitar un electrón de valencia de un átomo vecino de Si hacia este orbital vacío. El hueco generado en el átomo de Si puede llenarse con un electrón de otro átomo de Si vecino al primero, y así sucesivamente. De este modo, los electrones se pueden mover a través del cristal en una dirección, mientras que los huecos o "agujeros positivos" se mueven en la dirección opuesta, y el sólido se convierte en un conductor eléctrico. *Las impurezas que son deficientes en electrones* se denominan ***impurezas aceptoras***. Los semiconductores que contienen *impurezas aceptoras* reciben el nombre de ***semiconductores tipo-p***, en donde la *p* significa positivo.

Tanto en los semiconductores de tipo-*p* como en los de tipo-*n* se reduce de manera efectiva el espacio energético entre la banda de valencia y la banda de conducción, de

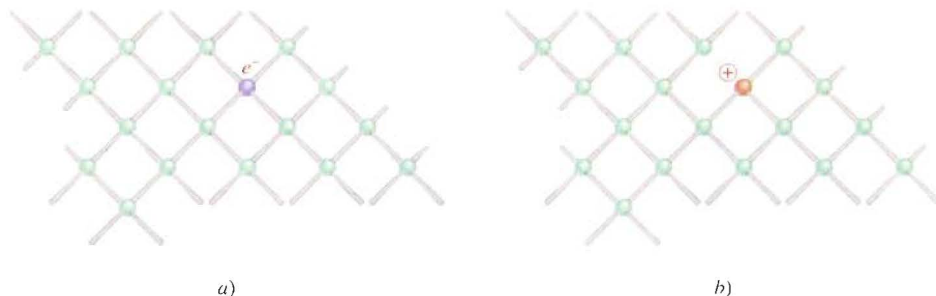


FIGURA 20.11 *a) Cristal de silicio dopado con fósforo. b) Cristal de silicio dopado con boro. Observe la formación de un centro negativo en a) y de un centro positivo en b).*

modo que sólo se requiere de una pequeña cantidad de energía para excitar los electrones. Por lo común, la conductividad de un semiconductor aumenta en un factor de 100 000 por la presencia de átomos como impurezas.

El crecimiento de la industria de los semiconductores desde los inicios de la década de 1960 ha sido verdaderamente notable. Hoy día, los semiconductores son componentes esenciales de casi cualquier equipo electrónico, desde un radio y un televisor hasta las calculadoras de bolsillo y las computadoras. Una de las principales ventajas de los dispositivos de estado sólido sobre los bulbos electrónicos al vacío es que los primeros se pueden construir en un solo circuito integrado ("chip") de silicio, no mayor que la sección transversal de la goma de un lápiz. Como consecuencia, es posible almacenar mucho más equipo en un espacio pequeño, un aspecto de particular importancia en los viajes espaciales así como en las minicalculadoras y microprocesadores (computadoras de un chip).

20.4 Tendencias periódicas de las propiedades metálicas

Los metales tienen apariencia lustrosa, son sólidos a temperatura ambiente (con excepción del mercurio), son buenos conductores del calor y de la electricidad, son maleables (se pueden aplanar hasta formar láminas delgadas) y dúctiles (se pueden extender en alambres). En la figura 20.12 se muestra la posición de los metales representativos y de los metales del grupo 2B en la tabla periódica. (Los metales de transición se estudiarán en el capítulo 22.) Como se vio en la figura 9.5, la electronegatividad de los elementos aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, y de abajo hacia arriba en un grupo. El carácter metálico aumenta en direcciones exactamente opuestas, es decir, de derecha a izquierda a lo largo de un periodo y de arriba hacia abajo en un grupo. Debido a que los metales, en general, tienen electronegatividades bajas, tienden a formar cationes y casi siempre adquieren números de oxidación positivos en sus compuestos. Sin embargo, el berilio y el magnesio, del grupo 2A, y los metales del grupo 3A y los que se encuentran a su derecha, también forman compuestos covalentes.

En las próximas tres secciones se estudiará la química de algunos metales seleccionados del grupo 1A (metales alcalinos), del grupo 2A (metales alcalinotérreos) y del grupo 3A (aluminio).

FIGURA 20.12 *Metales representativos (en verde) y metales del grupo 2B (en azul) de acuerdo con su posición en la tabla periódica.*

1 1A																	18 8A
H	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									



FIGURA 20.13 *Halita (NaCl).*

20.5 Los metales alcalinos

Como grupo, los metales alcalinos (elementos del grupo 1A) son los elementos más electropositivos (o los menos electronegativos) que se conocen. Tienen muchas propiedades semejantes, algunas de ellas se indican en la tabla 20.4. A partir de sus configuraciones electrónicas, es de esperarse que el número de oxidación de estos elementos en sus compuestos sea +1, ya que los cationes serían isoelectrónicos de los gases nobles. De hecho, esto es lo que ocurre.

Los metales alcalinos tienen bajos puntos de fusión y son bastante suaves para poder ser cortados con una navaja (véase la figura 8.14). Todos estos metales tienen estructuras cristalinas centradas en el cuerpo (véase la figura 11.29), con baja eficiencia de empaquetado, lo que explica sus bajas densidades. De hecho, el litio es el metal más ligero que se conoce. Debido a su gran reactividad química, los metales alcalinos nunca se encuentran en la naturaleza en su forma elemental; se encuentran combinados con iones halogenuro, sulfato, carbonato y silicato. En esta sección se describirá la química de dos miembros del grupo 1A: sodio y potasio. La química del litio, rubidio y cesio es menos importante; todos los isótopos del francio, que es el último miembro del grupo, son radiactivos.

El potasio y el sodio se encuentran casi en la misma cantidad en la naturaleza. Se presentan en forma de silicatos como la albita ($NaAlSi_3O_8$) y la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$). Durante periodos muy prolongados (en la escala geológica), el viento y la lluvia descomponen los silicatos, convirtiendo a los iones sodio y potasio en compuestos más solubles. Por último, la lluvia extrae estos compuestos del suelo y los transporta al mar. Sin embargo, cuando se analiza la composición del agua de mar se encuentra que la relación de concentraciones de sodio y potasio es aproximadamente de 28 a 1. La razón de esta distribución desigual obedece a que el potasio es esencial para el crecimiento de las plantas, mientras que el sodio no lo es. Las plantas atrapan los iones potasio durante el trayecto, mientras que los iones sodio quedan en libertad para viajar hacia el mar. Otros minerales que contienen sodio o potasio son la halita (NaCl), que se muestra en la figura 20.13, el salitre de Chile ($NaNO_3$) y la silvita (KCl). El cloruro de sodio también se obtiene de la sal de roca (véase la página 337).

La forma más conveniente de obtener el sodio metálico es por electrólisis del cloruro de sodio fundido, en la celda Downs (véase la sección 19.8). El punto de fusión del cloruro de sodio es bastante alto (801°C), y se requiere mucha energía para mantener grandes cantidades de la sustancia fundida. La adición de una sustancia apropiada, como el $CaCl_2$, disminuye el punto de fusión hasta alrededor de 600°C, una temperatura más conveniente para el proceso electrolítico.

Recuerde que es más difícil reducir el Ca^{2+} que el Na^+.

Tabla 20.4 Propiedades de los metales alcalinos

	Li	Na	K	Rb	Cs
Configuración electrónica de valencia	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Densidad (g/cm^3)	0.534	0.97	0.86	1.53	1.87
Punto de fusión (°C)	179	97.6	63	39	28
Punto de ebullición (°C)	1 317	892	770	688	678
Radio atómico (pm)	155	190	235	248	267
Radio iónico (pm)*	60	95	133	148	169
Energía de ionización (kJ/mol)	520	496	419	403	375
Electronegatividad	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
Potencial estándar de reducción (V)**	−3.05	−2.71	−2.93	−2.93	−2.92

*Se refiere al catión M^+, donde M representa un átomo de un metal alcalino.

**La semirreacción es $M^+(ac) + e^- \longrightarrow M(s)$.

El potasio metálico no se puede obtener fácilmente por electrólisis del KCl fundido porque es demasiado soluble en este último y no flota en la parte superior de la celda, por lo que no es posible recogerlo. Además, se evapora con facilidad a la temperatura de operación, por lo que crea condiciones peligrosas. En lugar de esto, por lo general, se obtiene por destilación de KCl fundido en presencia de vapor de sodio a 892°C. La reacción que se lleva a cabo a esta temperatura es

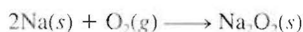


$$\mathrm{Na}(g) + \mathrm{KCl}(l) \rightleftharpoons \mathrm{NaCl}(l) + \mathrm{K}(g)$$

Observe que se trata de una reducción química más que electrolítica.

Esta reacción tal vez parezca extraña, ya que el potasio es un agente reductor más fuerte que el sodio (véase la tabla 20.4). Sin embargo, el potasio tiene un punto de ebullición menor (770°C) que el sodio (892°C), de modo que es más volátil a 892°C y destila con mayor facilidad. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, la eliminación constante del vapor de potasio desplaza el equilibrio anterior de izquierda a derecha y asegura la recuperación del potasio metálico.

Tanto el sodio como el potasio son muy reactivos, pero el potasio es el más reactivo de los dos. Ambos reaccionan con el agua para formar los hidróxidos correspondientes. En presencia de una cantidad escasa de oxígeno, el sodio se quema formando el óxido de sodio (Na_2O). Sin embargo, en presencia de un exceso de oxígeno, se forma el peróxido, el cual tiene un color amarillo pálido:



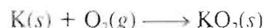
$$2\mathrm{Na}(s) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{Na_2O_2}(s)$$

El peróxido de sodio reacciona con agua para formar una disolución alcalina y peróxido de hidrógeno:



$$\mathrm{Na_2O_2}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{NaOH}(ac) + \mathrm{H_2O_2}(ac)$$

Al igual que el sodio, el potasio forma el peróxido. Además, el potasio también forma el superóxido cuando se quema en el aire:



$$\mathrm{K}(s) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{KO_2}(s)$$

Cuando el superóxido de potasio reacciona con agua, se desprende oxígeno gaseoso:



$$2\mathrm{KO_2}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{KOH}(ac) + \mathrm{O_2}(g) + \mathrm{H_2O_2}(ac)$$

Esta reacción se utiliza en equipos de respiración (figura 20.14). El aire exhalado contiene tanto humedad como dióxido de carbono. La humedad reacciona con el KO_2 del



FIGURA 20.14 *Aparato de respiración independiente.*



FIGURA 20.15 *Cristales de una sal compuesta por aniones sodio y un complejo de cationes sodio.*

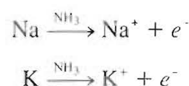
aparato para generar oxígeno gaseoso, como se mostró antes. Además, el KO_2 también reacciona con el CO_2 exhalado y produce más oxígeno gaseoso:



$$4KO_2(s) + 2CO_2(g) \longrightarrow 2K_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

De esta manera, la persona que está utilizando el aparato puede continuar respirando oxígeno sin exponerse a los humos tóxicos externos.

El sodio y el potasio metálicos se disuelven en amoniaco líquido y forman una hermosa disolución azul:



$$Na \xrightarrow{NH_3} Na^+ + e^-$$

$$K \xrightarrow{NH_3} K^+ + e^-$$

Tanto el catión como el electrón existen en forma solvatada; los electrones solvatados son responsables del color azul característico de dichas disoluciones. Las disoluciones metal-amoniaco son poderosos agentes reductores (porque contienen electrones libres) y son útiles en la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos. En fechas recientes se descubrió que en dichas disoluciones se forman los hasta entonces desconocidos aniones de los metales alcalinos, M^-. Esto significa que ¡una disolución amoniacal de un metal alcalino contiene pares iónicos tales como Na^+Na^- y K^+K^-! (Recuerde que en cada caso el catión metálico existe como un ion complejo con un *éter corona*, que es un compuesto orgánico que tiene una gran afinidad por los cationes.) De hecho, estas "sales" son tan estables que es posible aislarlas en forma de cristales (figura 20.15). Este descubrimiento es de gran interés teórico, ya que muestra con claridad que los metales alcalinos pueden tener un número de oxidación de -1, a pesar de que -1 no se encuentra en los compuestos comunes.

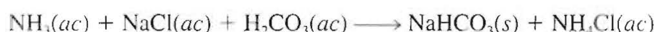
El sodio y el potasio son elementos esenciales para la materia viva. Los iones sodio y los iones potasio están presentes en los fluidos intracelulares y extracelulares, y son indispensables para el balance osmótico y para las funciones enzimáticas. A continuación se describirá la preparación y los usos de algunos compuestos importantes de sodio y potasio.

Cloruro de sodio

La fuente, propiedades y usos del cloruro de sodio se estudiaron en el capítulo 9 (véase la página 337).

Carbonato de sodio

El carbonato de sodio es un importante compuesto (llamado sosa comercial) que se emplea en toda clase de procesos industriales, incluyendo el tratamiento de aguas y la fabricación de jabones, detergentes, medicamentos y aditivos para alimentos. En la actualidad, casi la mitad de todo el Na_2CO_3 producido se utiliza en la industria del vidrio (en el vidrio cal-carbonato: véase la sección 11.7). El carbonato de sodio ocupa el undécimo lugar entre los productos químicos producidos en Estados Unidos (11 millones de toneladas en 1998). Durante muchos años el Na_2CO_3 se produjo por el proceso de Solvay,[2] en el cual primero se disuelve amoniaco en una disolución saturada de cloruro de sodio. El burbujeo de dióxido de carbono en la disolución produce la precipitación del bicarbonato de sodio de la siguiente manera:



$$NH_3(ac) + NaCl(ac) + H_2CO_3(ac) \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4Cl(ac)$$

Después, el bicarbonato de sodio se separa de la disolución y se calienta para producir el carbonato de sodio:



$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Sin embargo, el creciente costo del amoniaco y los problemas de contaminación derivados de los subproductos estimularon a los químicos a buscar otras fuentes de carbonato de sodio. Una de ellas es a partir del mineral *trona* [$Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O$], del cual se encontraron grandes depósitos en Wyoming. Cuando la trona se muele y se calienta, se descompone como sigue:

La última planta que utilizaba el proceso de Solvay en Estados Unidos cerró en 1986.



$$2Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow 5Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

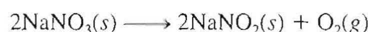
El carbonato de sodio obtenido de esta forma se disuelve en agua, la disolución se filtra para eliminar las impurezas insolubles y el carbonato de sodio se cristaliza como $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Por último, el hidrato se calienta para obtener carbonato de sodio anhidro puro.

Hidróxido de sodio e hidróxido de potasio

Las propiedades del hidróxido de sodio y del hidróxido de potasio son muy similares. Estos hidróxidos se preparan por electrólisis de las disoluciones acuosas de NaCl y KCl (véase la sección 19.8); ambos hidróxidos son bases fuertes y muy solubles en agua. El hidróxido de sodio se utiliza en la manufactura del jabón y de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. El hidróxido de potasio se utiliza como electrólito en algunos acumuladores, y el hidróxido de potasio acuoso se utiliza para eliminar el dióxido de carbono y el dióxido de azufre del aire.

Nitrato de sodio y nitrato de potasio

En Chile se encuentran grandes depósitos de nitrato de sodio (*salitre de Chile*). Aproximadamente a 500°C se descompone con desprendimiento de oxígeno:



$$2NaNO_3(s) \longrightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)$$

La "reacción" inicial en la preparación del nitrato de potasio (*salitre*) es:



$$KCl(ac) + NaNO_3(ac) \longrightarrow KNO_3(ac) + NaCl(ac)$$

Este proceso se lleva a cabo a una temperatura ligeramente menor de 100°C. Debido a que el KNO_3 es la sal menos soluble a temperatura ambiente, se separa de la disolución por cristalización fraccionada. Al igual que el $NaNO_3$, el KNO_3 se descompone cuando se calienta.

[2]Ernest Solvay (1838-1922). Químico belga. La principal contribución de Solvay a la industria química fue el desarrollo del proceso para la producción de carbonato de sodio, que ahora lleva su nombre.



FIGURA 20.16 *Dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).*

La pólvora está constituida por nitrato de potasio, carbón de madera y azufre, aproximadamente en proporción de 6:1:1 en masa. Cuando la pólvora se calienta, la reacción que se lleva a cabo es:



$$2KNO_3(s) + S(s) + 3C(s) \longrightarrow K_2S(s) + N_2(g) + 3CO_2(g)$$

La violenta formación de gases expansivos calientes causa la explosión.

20.6 Los metales alcalinotérreos

Los metales alcalinotérreos son un poco menos electropositivos y menos reactivos que los metales alcalinos. Excepto el primer miembro de la familia, el berilio, que en algunos aspectos se parece al aluminio (un metal del grupo 3A), los metales alcalinotérreos tienen propiedades químicas semejantes. Debido a que los iones M^{2+} adquieren la configuración electrónica estable del gas noble que les precede, el número de oxidación de los metales alcalinotérreos en las formas combinadas, casi siempre es +2. En la tabla 20.5 se enumeran algunas propiedades comunes de estos metales. En la tabla no se incluye al radio porque todos sus isótopos son radiactivos y resulta difícil y costoso estudiar la química de este elemento del grupo 2A.

Magnesio

El magnesio (véase la figura 8.15) es el sexto elemento en abundancia en la corteza terrestre (aproximadamente 2.5% en masa). Entre las principales menas de magnesio están la brucita, $Mg(OH)_2$; la dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (figura 20.16), y la epsomita, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. El agua de mar es una buena fuente de magnesio; hay casi 1.3 g de magnesio en cada kilogramo de agua de mar. Como en el caso de la mayoría de los metales alcalinos y alcalinotérreos, el magnesio metálico se obtiene por electrólisis de su cloruro fundido, $MgCl_2$ (obtenido del agua de mar, véase la página 140).

La química del magnesio es intermedia entre la del berilio y la de los elementos más pesados del grupo 2A. El magnesio no reacciona con agua fría pero reacciona lentamente con vapor de agua:



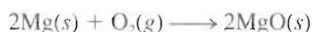
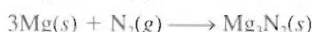
$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

Arde en el aire, con mucho brillo, para producir óxido de magnesio y nitruro de magnesio (véase la figura 4.11):

Tabla 20.5 Propiedades de los metales alcalinotérreos

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Configuración de los electrones de valencia	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Densidad (g/cm^3)	1.86	1.74	1.55	2.6	3.5
Punto de fusión (°C)	1 280	650	838	770	714
Punto de ebullición (°C)	2 770	1 107	1 484	1 380	1 640
Radio atómico (pm)	112	160	197	215	222
Radio iónico (pm)*	31	65	99	113	135
Primera y segunda energías de ionización (kJ/mol)	899 1 757	738 1 450	590 1 145	548 1 058	502 958
Electronegatividad	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
Potencial estándar de reducción (V)**	−1.85	−2.37	−2.87	−2.89	−2.90

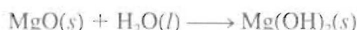
*Se refiere al catión M^{2+}, donde M representa un átomo de un metal alcalinotérreo.
**La semirreacción es $M^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow M(s)$.

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$
$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Esta propiedad hace que el magnesio (en forma de finas láminas o fibras) se utilice en los focos para fotografía, así como en las luces intermitentes.

El óxido de magnesio reacciona en forma muy lenta con el agua para formar hidróxido de magnesio, una suspensión sólida blanca, denominada *leche de magnesia* (véase la página 681) que se utiliza para el tratamiento de la indigestión ácida:



$$MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

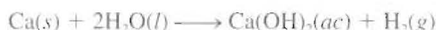
El magnesio es un metal alcalinotérreo típico ya que su hidróxido es una base fuerte. [El único hidróxido alcalinotérreo que no es una base fuerte es el $Be(OH)_2$, que es anfótero.]

Los principales usos del magnesio se dan en las aleaciones como metal estructural ligero, en la protección catódica (véase la sección 19.7), en síntesis orgánica y en las baterías. El magnesio es esencial para la vida vegetal y animal, y los iones Mg^{2+} no son tóxicos. Se calcula que, en promedio, un adulto ingiere 0.3 g de magnesio al día. El magnesio desempeña diversas funciones biológicas importantes. Está presente en los fluidos intracelulares y extracelulares. Los iones magnesio son esenciales para el funcionamiento correcto de un gran número de enzimas. El magnesio también está presente en el pigmento verde de las plantas, la clorofila, cuya participación en la fotosíntesis es muy importante.

Calcio

La corteza terrestre contiene alrededor de 3.4% de calcio en masa (véase la figura 8.15). El calcio se encuentra en forma de $CaCO_3$ en la piedra caliza, la calcita, la greda y el mármol; en la dolomita como $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (véase la figura 20.16); en el yeso como $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, y en la fluorita como CaF_2 (figura 20.17). La mejor forma de preparar calcio metálico es por electrólisis del cloruro de calcio fundido ($CaCl_2$).

Al descender en el grupo 2A desde el berilio hasta el bario, se observa un aumento en las propiedades metálicas. A diferencia del berilio y el magnesio, el calcio (al igual que el estroncio y el bario) reacciona con agua fría para producir el hidróxido correspondiente, aunque la velocidad de la reacción es mucho menor que las de los metales alcalinos (véase la figura 4.13):



$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

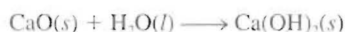
El hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$] se conoce comúnmente como cal apagada o cal hidratada.

La cal (CaO), que también se denomina cal viva, es uno de los materiales más antiguos conocidos por la humanidad. La cal viva se produce por la descomposición térmica del carbonato de calcio (véase la sección 18.3):



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

mientras que la cal apagada se produce por la reacción entre la cal viva y el agua:



$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

La cal viva se utiliza en metalurgia (véase la sección 20.2) y para eliminar SO_2 cuando se queman combustibles fósiles (véase la página 721). La cal apagada se utiliza para el tratamiento del agua.

Durante muchos años, los granjeros han utilizado la cal para reducir la acidez del suelo destinado a los cultivos (un proceso denominado *alcalizado*). En la actualidad también se utiliza la cal para tratar los lagos afectados por la lluvia ácida (véase la sección 17.6).



FIGURA 20.17 *Fluorita (CaF_2).*



FIGURA 20.18 *Corindón (Al_2O_3).*

El calcio metálico tiene usos muy limitados. Se utiliza principalmente como agente en aleaciones con metales como el aluminio y el cobre y en la preparación de berilio metálico a partir de sus compuestos. También se utiliza como agente deshidratante de disolventes orgánicos.

El calcio es un elemento esencial para la materia viva. Es el componente principal de huesos y dientes; el ion calcio está presente en una compleja sal fosfatada, la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Una función característica de los iones Ca^{2+} en los sistemas vivos es la activación de diversos procesos metabólicos. El calcio es vital en la acción del corazón, la coagulación sanguínea, la contracción muscular y en la transmisión de los impulsos nerviosos.

20.7 Aluminio

El aluminio (véase la figura 8.16) es el metal más abundante y ocupa el tercer lugar como elemento de la corteza terrestre (7.5% en masa). No se encuentra en forma elemental en la naturaleza; su principal mena es la bauxita ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Otros minerales que contienen aluminio son la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$), el berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), la criolita (Na_3AlF_6) y el corindón (Al_2O_3) (figura 20.18).

En general, el aluminio se prepara a partir de la bauxita, que con frecuencia se encuentra contaminada con sílice (SiO_2), óxidos de hierro y óxido de titanio(IV). Primero se calienta el mineral en una disolución de hidróxido de sodio para convertir la sílice en silicatos solubles:



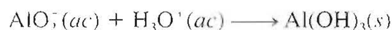
$$SiO_2(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow SiO_3^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Al mismo tiempo, el óxido de aluminio se convierte en el ion aluminato (AlO_2^-):



$$Al_2O_3(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow 2AlO_2^-(ac) + H_2O(l)$$

Este tratamiento no afecta al óxido de hierro ni al óxido de titanio, los cuales se filtran. A continuación, la disolución se trata con ácido para precipitar el hidróxido de aluminio insoluble:



$$AlO_2^-(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$$

Después de la filtración, el hidróxido de aluminio se calienta para obtener óxido de aluminio:



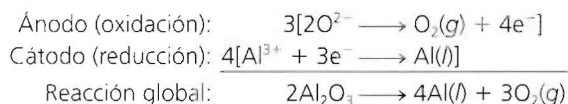
$$2Al(OH)_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$

El óxido de aluminio anhidro, o *corindón*, se reduce hasta aluminio mediante el *proceso de Hall*.[3] En la figura 20.19 se muestra una celda electrolítica de Hall, que contiene una serie

[3]Charles Martin Hall (1863-1914). Inventor estadounidense. Cuando Hall estudiaba la licenciatura en Oberlin College, se propuso encontrar una forma barata de extraer aluminio. Poco tiempo después de su graduación, cuando sólo tenía 22 años, Hall logró obtener aluminio a partir del óxido de aluminio, en el traspatio. Sorprendentemente casi al mismo tiempo, en Francia, Paul Héroult, otro inventor de 22 años, realizó el mismo descubrimiento, en un laboratorio con características semejantes.

de ánodos de carbono. El cátodo también es de carbono y constituye el recubrimiento interno de la celda. La clave del proceso de Hall estriba en el uso de la criolita, Na_3AlF_6 (p.f. 1 000°C) como disolvente del óxido de aluminio (p.f. 2 045°C). La mezcla se somete a electrólisis para producir aluminio y oxígeno gaseoso:

La criolita fundida constituye un medio conductor adecuado para la electrólisis.



$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad 3[2O^{2-} \longrightarrow O_2(g) + 4e^-]$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 4[Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al(l)]$$
$$\text{Reacción global:} \quad 2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al(l) + 3O_2(g)$$

El oxígeno gaseoso reacciona con los ánodos de carbono (a temperaturas elevadas) para formar monóxido de carbono, que se libera como gas. El aluminio metálico líquido (p.f. 660.2°C) cae al fondo del recipiente, de donde se drena poco a poco durante el procedimiento.

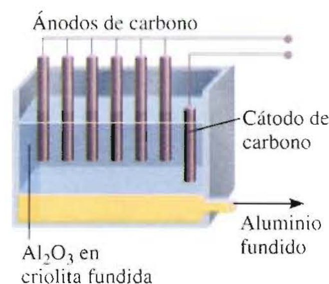
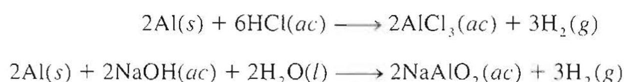


FIGURA 20.19 *Producción electrolítica de aluminio, basada en el proceso de Hall.*

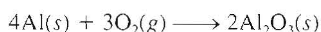
El aluminio es uno de los metales más versátiles que se conocen. Tiene una baja densidad (2.7 g/cm^3) y una alta resistencia a la tensión (es decir, puede estirarse o alargarse). El aluminio es maleable, puede formar láminas muy delgadas y es un excelente conductor de la electricidad. Su conductividad es alrededor de 65% de la del cobre. Sin embargo, debido a que el aluminio es más barato y más ligero que el cobre, es muy utilizado en las líneas de transmisión de alto voltaje. A pesar de que su uso más importante es en la construcción de aeronaves, el metal puro es demasiado suave y débil para soportar deformaciones fuertes. Sus propiedades mecánicas se mejoran en forma considerable en una aleación con pequeñas cantidades de metales como cobre, magnesio, manganeso o silicio. El aluminio no está involucrado con los sistemas vivos y casi siempre se le considera como inofensivo.

Al desplazarse de izquierda a derecha en la tabla periódica, a lo largo de un periodo, se observa una disminución gradual en las propiedades metálicas. Así, a pesar de que el aluminio se considera un metal activo, no reacciona con el agua como lo hacen el sodio y el calcio. El aluminio reacciona con ácido clorhídrico y con bases fuertes como sigue:



$$2Al(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2(g)$$
$$2Al(s) + 2NaOH(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaAlO_2(ac) + 3H_2(g)$$

El aluminio forma rápidamente el óxido Al_2O_3 cuando se expone al aire:

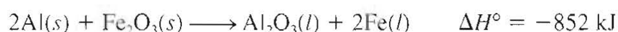


$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

Una película de este óxido se queda fuertemente adherida al aluminio metálico, lo protege de la corrosión y explica, en cierta forma, la inesperada poca reactividad del aluminio.

El óxido de aluminio tiene una entalpía de formación exotérmica muy elevada (ΔH_f° = −1 670 kJ/mol). Esta propiedad hace que el aluminio se utilice como propelente sólido en los cohetes de los transbordadores espaciales, como el *Columbia*. Cuando se enciende una mezcla de aluminio y perclorato de amonio (NH_4ClO_4), el aluminio se oxida hasta Al_2O_3 y el calor liberado en la reacción provoca una violenta expansión de los gases formados. Esta acción hace que el cohete se eleve.

La gran afinidad del aluminio por el oxígeno se manifiesta en forma clara en la reacción del polvo de aluminio con una gran variedad de óxidos metálicos, en particular los óxidos de los metales de transición, para producir los metales correspondientes. Una reacción común es



$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(l) + 2Fe(l) \qquad \Delta H^\circ = -852 \text{ kJ}$$

que puede provocar una temperatura cercana a los 3 000°C. Esta reacción, que se utiliza en la soldadura del acero y del hierro, recibe el nombre de *reacción termita* (figura 20.20).



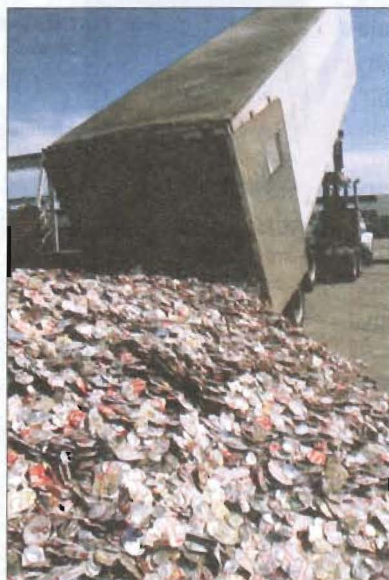
FIGURA 20.20 *Una reacción termita.*

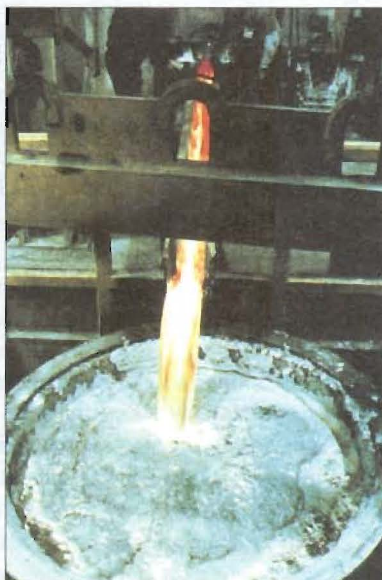
La química en acción

Reciclado del aluminio

En 1960, los envases de aluminio para bebidas eran prácticamente desconocidos, pero a principios de 1970 se habían utilizado más de 1.3×10^3 millones de libras de aluminio para estos recipientes. La razón de la gran popularidad del uso del aluminio en la industria de las bebidas es que se trata de un metal no tóxico, inodoro, no tiene sabor y es ligero. Además, es conductor térmico, de modo que el fluido contenido en el recipiente puede enfriarse con rapidez.

Sin embargo, este gran incremento en el uso del aluminio tiene desventajas. En Estados Unidos, cada año se desechan más de 3 000 millones de libras de envases metálicos y hojas del metal. Se generan basureros que cubren grandes extensiones de terreno. La mejor solución para este problema ambiental y la forma de evitar una rápida extinción de un recurso no renovable es el reciclado.





Izquierda: recolección de envases de aluminio para reciclarlos. Derecha: fusión y purificación del aluminio reciclado.

El cloruro de aluminio puede existir como dímero:



Cada uno de los átomos de cloro del puente forma un enlace covalente normal y un enlace covalente coordinado (indicado mediante →) con dos átomos de aluminio. Se supone que cada átomo de aluminio tiene una hibridación sp^3, de modo que el orbital híbrido sp^3 vacío puede aceptar un par electrónico libre del átomo de cloro (figura 20.21). El cloruro de aluminio se hidroliza de la siguiente manera:



$$AlCl_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 3HCl(ac)$$

El hidróxido de aluminio, al igual que el $Be(OH)_2$, es anfótero:



$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(l)$$



$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac)$$

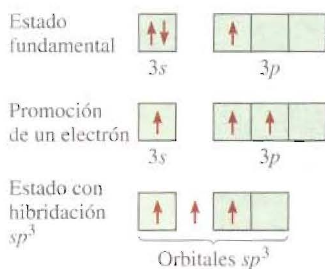
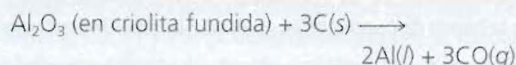


FIGURA 20.21 *La hibridación sp^3 de un átomo de Al en el Al_2Cl_6. Cada átomo de Al tiene un orbital híbrido sp^3 vacío que puede aceptar un par electrónico del átomo puente de Cl.*

¿Cuáles son los beneficios económicos del reciclado del aluminio? Compare la energía que se consume en la producción del aluminio a partir de la bauxita con la energía que se consume en el reciclado del aluminio. La reacción global para el proceso de Hall se representa como



$$Al_2O_3\text{ (en criolita fundida)} + 3C(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

para la cual $\Delta H° = 1\,340$ kJ y $\Delta S° = 586$ J/K. A 1 000°C, que es la temperatura del proceso, el cambio de la energía libre estándar para la reacción está dado por

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$
$$= 1340\text{ kJ} - (1273\text{ K})\left(\frac{586\text{ J}}{\text{K}}\right)\left(\frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}\right)$$
$$= 594\text{ kJ}$$

La ecuación (19.3) establece que $\Delta G° = -nFE°$; por tanto, la cantidad de energía eléctrica que se necesita para producir 1 mol de Al a partir de la bauxita es 594 kJ/2, o 297 kJ.

El reciclado del aluminio sólo requiere la energía calorífica necesaria para alcanzar el punto de fusión del metal (660°C) más el calor de fusión (10.7 kJ/mol). La cantidad de calor necesaria para calentar 1 mol de aluminio desde 25°C hasta 660°C es

$$\text{suministro de calor} = \mathscr{M}s\Delta t$$
$$= (27.0\text{ g})(0.900\text{ J/g}\cdot°\text{C})(660 - 25)°\text{C}$$
$$= 15.4\text{ kJ}$$

donde $\mathscr{M}$ es la masa molar, s es la capacidad térmica específica del Al y Δt es el cambio de temperatura. Así, la energía total necesaria para reciclar 1 mol de Al está dada por

$$\text{energía total} = 15.4\text{ kJ} + 10.7\text{ kJ}$$
$$= 26.1\text{ kJ}$$

Para comparar los requerimientos energéticos de los dos métodos, se escribe

$$\frac{\text{energía necesaria para reciclar 1 mol de Al}}{\text{energía necesaria para producir 1 mol de Al por electrólisis}}$$
$$= \frac{26.1\text{ kJ}}{297\text{ kJ}} \times 100\%$$
$$= 8.8\%$$

Así, al reciclar el aluminio de los envases es posible ahorrar alrededor del 91% de la energía que se requiere para extraer el metal a partir de la bauxita. El reciclado de la mayoría de los envases de aluminio que se desechan cada año ahorraría 20 000 millones de kilowatt-horas de electricidad, alrededor del 1% de la energía eléctrica que se utiliza anualmente en Estados Unidos. (El watt es la unidad de la potencia, 1 watt = 1 joule por segundo.)

En contraste con los hidruros de boro, que conforman una serie bien definida de compuestos, el hidruro de aluminio es un polímero en el que cada átomo de aluminio está rodeado en forma octaédrica por puentes de átomos de hidrógeno (figura 20.22).

Cuando se evapora lentamente una mezcla de disoluciones acuosas de sulfato de aluminio y sulfato de potasio, se forman cristales de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Se forman cristales semejantes si se sustituye el K^+ por Na^+ o NH_4^+ y el Al^{3+} por Cr^{3+} o Fe^{3+}. Estos compuestos se llaman *alumbres* y tienen la fórmula general:



$$M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \qquad M^+: K^+, Na^+, NH_4^+ \quad M^{3+}: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$$

Los alumbres son ejemplos de sales dobles, es decir, que contienen dos cationes diferentes.

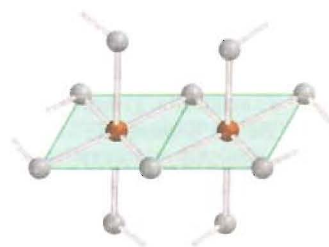


FIGURA 20.22 *Estructura del hidruro de aluminio. Cada átomo de Al está rodeado en forma octaédrica por 6 átomos de H.*

Resumen de hechos y conceptos

1. Dependiendo de sus reactividades, los metales existen en la naturaleza en estado libre o en forma combinada.
2. La obtención de un metal a partir de su mena es un proceso en tres etapas. Primero debe prepararse la mena. Después se separa el metal, casi siempre mediante un proceso de reducción, y por último, se purifica.
3. Los métodos comunes utilizados para la purificación de metales son destilación, electrólisis y refinación por zonas.
4. El enlace metálico se puede visualizar como la fuerza entre iones positivos inmersos en un mar de electrones. En términos de la teoría de bandas, los orbitales atómicos se fusionan para formar bandas de energía. Una sustancia es un conductor cuando sus electrones pueden promoverse con facilidad hacia la banda de conducción, en donde tienen libertad para moverse a través de la sustancia.
5. En los aislantes, el espacio energético entre la banda de valencia y la banda de conducción es tan grande que los electrones no pueden promoverse hacia esta última. En los semiconductores, los electrones pueden cruzar el espacio energético a mayores temperaturas y, por tanto, la conductividad aumenta a medida que se incrementa la temperatura, puesto que más electrones son capaces de llegar a la banda de conducción.
6. Los semiconductores tipo-*n* contienen impurezas donadoras y electrones extra. Los semiconductores tipo-*p* contienen impurezas aceptoras y "agujeros positivos".
7. Los metales alcalinos son los más reactivos de todos los elementos metálicos. Tienen un número de oxidación +1 en sus compuestos. En condiciones especiales algunos de ellos pueden formar aniones con una carga negativa.
8. Los metales alcalinotérreos son un poco menos reactivos que los metales alcalinos. Casi siempre tienen un número de oxidación +2 en sus compuestos. Las propiedades de los elementos alcalinotérreos se hacen más metálicas al descender en su grupo periódico.
9. El aluminio no reacciona con el agua debido a la formación de un óxido protector; su hidróxido es anfótero.

Palabras clave

Preguntas y problemas†

Abundancia de los metales

Preguntas de repaso

20.1 Defina mineral, mena y metalurgia.

20.2 Mencione tres metales que generalmente se encuentran en la naturaleza sin combinar y tres metales que siempre se encuentran en estado combinado.

20.3 Escriba las fórmulas químicas de los siguientes minerales: *a*) calcita, *b*) dolomita, *c*) fluorita, *d*) halita, *e*) corindón, *f*) magnetita, *g*) berilo, *h*) galena, *i*) epsomita, *j*) anhidrita.

20.4 Dé los nombres de los siguientes minerales: *a*) $MgCO_3$, *b*) Na_3AlF_6, *c*) Al_2O_3, *d*) Ag_2S, *e*) HgS, *f*) ZnS, *g*) $SrSO_4$, *h*) $PbCO_3$, *i*) MnO_2, *j*) TiO_2.

Procesos metalúrgicos

Preguntas de repaso

20.5 Describa las principales etapas en la preparación de una mena.

20.6 ¿Qué significa tostar, en metalurgia? ¿Por qué el tostado es una causa importante de la contaminación del aire y de la lluvia ácida?

20.7 Describa con ejemplos los procesos de reducción química y reducción electrolítica utilizados en la producción de metales.

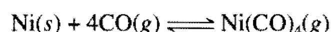
20.8 Describa las etapas principales en la purificación de los metales.

20.9 Describa la extracción del hierro en un alto horno.

20.10 Analice brevemente el proceso de manufactura del acero.

Problemas

20.11 En el proceso de Mond para la purificación de níquel, se pasa CO sobre níquel metálico para formar $Ni(CO)_4$:



$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 80°C, sabiendo que las energías libres de formación del CO(*g*) y

del $Ni(CO)_4(g)$ son −137.3 kJ/mol y −587.4 kJ/mol, respectivamente. (Suponga que ΔG_f° es independiente de la temperatura.)

20.12 El cobre se purifica por electrólisis (véase la figura 20.6). Se utiliza un ánodo de 5.00 kg en una celda en la que la corriente es 37.8 A. ¿Durante cuánto tiempo (en horas) debe pasarse la corriente para disolver este ánodo y electrodepositarlo en el cátodo?

20.13 Considere el procedimiento electrolítico para la purificación del cobre descrito en la figura 20.6. Suponga que una muestra de cobre contiene las siguientes impurezas: Fe, Ag, Zn, Au, Co, Pt y Pb. ¿Cuáles de los metales se oxidarán y se disolverán en la disolución y cuáles permanecerán intactos y simplemente formarán los lodos que se acumulan en el fondo de la celda?

20.14 ¿Cómo se puede obtener zinc a partir de la esfalerita (ZnS)?

20.15 Partiendo de rutilo (TiO_2), explique cómo se puede obtener titanio metálico puro. (*Sugerencia*: primero convierta el TiO_2 en $TiCl_4$. A continuación, reduzca el $TiCl_4$ con Mg. Revise las propiedades físicas del $TiCl_4$, Mg y $MgCl_2$ en un manual de química.)

20.16 Cierta mina produce 2.0×10^8 kg de cobre por año, a partir de calcopirita ($CuFeS_2$). La mena contiene sólo 0.80% de Cu en masa. *a*) Si la densidad de la mena es de 2.8 g/cm^3, calcule el volumen de la mena (en cm^3) que se utiliza cada año. *b*) Calcule la masa (en kg) del SO_2 que se produce por tostación (suponga que la calcopirita es la única fuente de azufre).

20.17 ¿Cuáles de los siguientes compuestos requieren de una electrólisis para obtener el metal libre? Ag_2S, $CaCl_2$, NaCl, Fe_2O_3, Al_2O_3, $TiCl_4$.

20.18 A pesar de que la abundancia del hierro es sólo dos terceras partes de la del aluminio en la corteza terrestre, cuesta casi una cuarta parte producir la misma masa de hierro. ¿Por qué?

Teoría de la banda de conductividad

Preguntas de repaso

20.19 Defina los siguientes términos: conductor, aislante, elementos semiconductores, impurezas donadoras, impurezas aceptoras, semiconductores tipo-*n*, semiconductores tipo-*p*.

20.20 Analice brevemente la naturaleza del enlace en los metales, en los aislantes y en los elementos semiconductores.

20.21 Describa las características generales de los semiconductores tipo-*n* y tipo-*p*.

20.22 Diga si el silicio formará un semiconductor tipo-*n* o tipo-*p* con los siguientes elementos: Ga, Sb, Al, As.

Los metales alcalinos

Preguntas de repaso

20.23 ¿Cómo se prepara comercialmente el sodio?

20.24 ¿Por qué en general el potasio no se prepara por electrólisis de alguna de sus sales?

20.25 Describa los usos de los siguientes compuestos: NaCl, Na_2CO_3, NaOH, KOH, KO_2.

20.26 ¿En qué condiciones forman el sodio y el potasio los iones Na^- y K^-?

Problemas

20.27 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

a) $K(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
b) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
c) $Na(s) + O_2(g) \longrightarrow$
d) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow$

20.28 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: *a*) el sodio reacciona con agua; *b*) una disolución acuosa de NaOH reacciona con CO_2; *c*) el Na_2CO_3 sólido reacciona con una disolución de HCl; *d*) el $NaHCO_3$ sólido reacciona con una disolución de HCl; *e*) se calienta el $NaHCO_3$ sólido; *f*) se calienta el Na_2CO_3 sólido.

20.29 Es factible utilizar el hidruro de sodio (NaH) como agente secante para muchos disolventes orgánicos. Explique cómo funciona.

20.30 Calcule el volumen de CO_2 a 10.0°C y 746 mmHg de presión que se obtiene al tratar 25.0 g de Na_2CO_3 con un exceso de ácido clorhídrico.

Los metales alcalinotérreos

Preguntas de repaso

20.31 Diga cuáles son las menas comunes de magnesio y de calcio.

20.32 ¿Cómo se obtienen comercialmente el magnesio y el calcio?

Problemas

20.33 A partir de los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule los valores de ΔH° para las siguientes descomposiciones:

a) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$
b) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

¿Cuál de los dos compuestos se descompone más fácilmente con el calor?

20.34 Describa la preparación de óxido de magnesio a partir de magnesio y ácido nítrico concentrado. [*Sugerencia*: primero convierta el Mg en $Mg(NO_3)_2$. A continuación se puede obtener el MgO por calentamiento de $Mg(NO_3)_2$.]

20.35 Describa dos formas de preparación del cloruro de magnesio.

20.36 El valor de la segunda energía de ionización del magnesio es sólo aproximadamente el doble de la primera, pero la tercera es 10 veces mayor que la primera. ¿Por qué se necesita tanta energía para quitar el tercer electrón?

20.37 Haga una lista de los sulfatos de los metales del grupo 2A, y acomódelos en orden creciente de solubilidad en agua. Explique la tendencia. (*Sugerencia*: consulte un manual de química.)

20.38 El helio contiene el mismo número de electrones en su capa externa que los metales alcalinotérreos. Explique por qué el helio es inerte y los metales del grupo 2A no lo son.

20.39 Cuando el calcio se expone al aire forma, en primer lugar, óxido de calcio que posteriormente se convierte en hidróxido de calcio y por último, en carbonato de calcio. Escriba una ecuación balanceada para cada paso.

20.40 Escriba las fórmulas químicas de *a*) cal viva, *b*) cal apagada y *c*) calhidra.

Aluminio

Preguntas de repaso

20.41 Describa el proceso de Hall para la preparación del aluminio.

20.42 ¿Qué propiedad hace que el aluminio sea inerte?

Problemas

20.43 Antes de que Hall inventara su proceso electrolítico, el aluminio se obtenía por reducción de su cloruro con un metal activo. ¿Qué metales se pueden utilizar para la obtención de aluminio en esta forma?

20.44 En el proceso de Hall, ¿cuántas horas tardarán en depositarse 664 g de Al con una corriente de 32.6 A?

20.45 El aluminio forma los iones complejos $AlCl_4^-$ y AlF_6^{3-}. Describa las estructuras de estos iones. El $AlCl_6^{3-}$ no se forma. ¿Por qué? (*Sugerencia*: considere los tamaños relativos de los iones Al^{3+}, F^- y Cl^-.)

20.46 La reacción global para la producción electrolítica del aluminio mediante el proceso de Hall se representa como



$$Al_2O_3(s) + 3C(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

A 1 000°C, el cambio de energía libre estándar de este proceso es 594 kJ. *a*) Calcule el voltaje mínimo que se requiere para producir 1 mol de aluminio a esta temperatura. *b*) Si el voltaje real que se aplica es exactamente igual al triple del valor ideal, calcule la energía que se requiere para producir 1.00 kg del metal.

20.47 En disolución básica, el aluminio metálico es un agente reductor fuerte ya que se oxida a AlO_2^-. Escriba las ecuaciones balanceadas para la reacción del Al, en disolución básica, en los siguientes casos: *a*) con $NaNO_3$ para formar amoniaco; *b*) con agua, para formar hidrógeno; *c*) con Na_2SnO_3 para formar estaño metálico.

20.48 Escriba una ecuación balanceada para la descomposición térmica del nitrato de aluminio para formar óxido de aluminio, dióxido de nitrógeno y oxígeno gaseoso.

20.49 Describa algunas de las propiedades del aluminio que lo convierten en uno de los metales más versátiles que se conocen.

20.50 La presión del Al_2Cl_6 gaseoso aumenta más rápido con la temperatura que lo predicho por la ecuación de los gases ideales, a pesar de que el Al_2Cl_6 se comporta como un gas ideal. Explique por qué.

20.51 Empezando con aluminio, describa, con ecuaciones balanceadas, la preparación de *a*) Al_2Cl_6, *b*) Al_2O_3, *c*) $Al_2(SO_4)_3$, *d*) $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

20.52 Explique el cambio que se produce en el enlace cuando el Al_2Cl_6 se disocia para formar $AlCl_3$ en fase gaseosa.

Problemas adicionales

20.53 En la manufactura del acero, las impurezas no metálicas como P, S y Si se eliminan en forma de los óxidos correspondientes. En general, el interior del horno se recubre con $CaCO_3$ y $MgCO_3$, que se descomponen a altas temperaturas para formar CaO y MgO. ¿Cómo ayudan el CaO y el MgO a eliminar los óxidos de los no metales?

20.54 Cuando 1.164 g de cierto sulfuro metálico fueron tostados en aire, se formaron 0.972 g del óxido del metal. Si el número de oxidación del metal es +2, calcule su masa molar.

20.55 Inicialmente se suponía que el enlace metálico estaba formado por pares electrónicos localizados, compartidos entre los átomos del metal. ¿Qué evidencia proporciona un argumento contra este punto de vista?

20.56 En relación con la figura 20.6, ¿se podría esperar la reducción del H_2O y H^+ en el cátodo y la oxidación del H_2O en el ánodo?

20.57 Una muestra de 0.450 g de acero contiene manganeso como impureza. La muestra se disuelve en una disolución ácida y el manganeso se oxida hasta ion permanganato MnO_4^-. Al reaccionar con 50.0 mL de una disolución de $FeSO_4$ 0.0800 *M*, el ion MnO_4^- se reduce hasta Mn^{2+}. A continuación, el exceso de iones Fe^{2+} se oxida hasta Fe^{3+} con 22.4 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.0100 *M*. Calcule el porcentaje en masa de manganeso en la muestra.

20.58 Conociendo que $\Delta G_f^\circ(Fe_2O_3) = -741.0$ kJ/mol y que $\Delta G_f^\circ(Al_2O_3) = -1\,576.4$ kJ/mol, calcule el ΔG° de las siguientes reacciones a 25°C:



a) $2Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$



b) $2Al_2O_3(s) \longrightarrow 4Al(s) + 3O_2(g)$

20.59 Utilice compuestos del aluminio como ejemplo para explicar el significado del anfoterismo.

20.60 Con frecuencia se utiliza nitrógeno cuando se requiere de una atmósfera inerte para algún proceso metalúrgico. Sin embargo, para la reducción de $TiCl_4$ con magnesio se utiliza helio. Explique por qué no es posible utilizar nitrógeno en este proceso.

20.61 Se ha demostrado que la especie Na_2 se forma en fase de vapor. Describa la formación de la "molécula de disodio" en términos de un diagrama energético de orbital molecular. ¿Se podría esperar que los metales alcalinotérreos mostraran una propiedad semejante?

20.62 Explique cada una de las siguientes aseveraciones: *a*) Una disolución acuosa de $AlCl_3$ es ácida. *b*) El $Al(OH)_3$ se disuelve en disoluciones de NaOH pero no en disolución de NH_3.

20.63 Escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones: *a*) calentamiento del carbonato de aluminio, *b*) la reacción entre $AlCl_3$ y K, *c*) la reacción entre las disoluciones de Na_2CO_3 y de $Ca(OH)_2$.

20.64 Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el óxido de calcio y una disolución de HCl diluida.

20.65 ¿Qué es incorrecto en el siguiente procedimiento para la obtención de magnesio?



$$MgCO_3 \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$



$$MgO(s) + CO(g) \longrightarrow Mg(s) + CO_2(g)$$

20.66 Explique por qué todos los metales tienen una apariencia lustrosa.

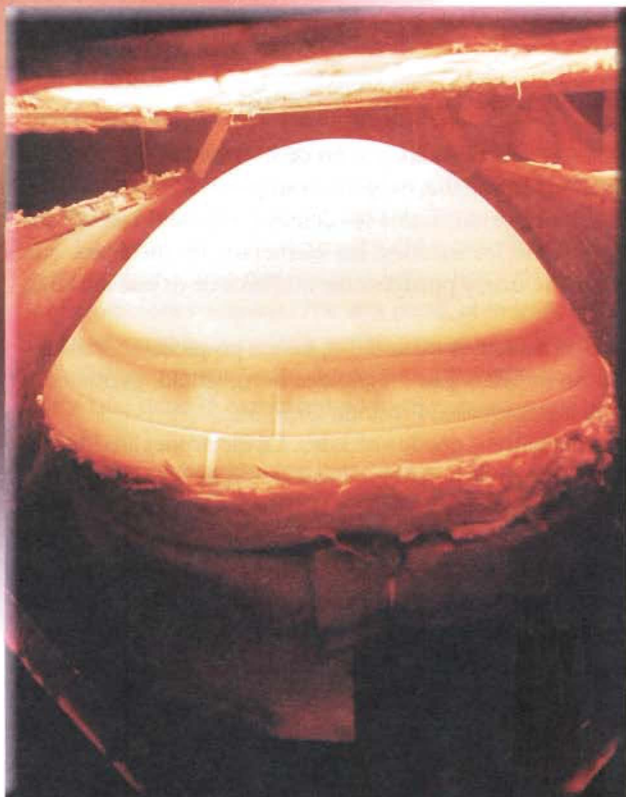
20.67 Prediga las propiedades químicas del francio, el último miembro del grupo 1A.

20.68 Describa una aplicación médica, o relacionada con la salud, de cada uno de los siguientes compuestos: NaF, Li_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $Al(OH)_2NaCO_3$ (véase la página 639).

20.69 A continuación se presentan dos esquemas de reacción en donde interviene el magnesio. *Esquema I*: Cuando se quema el magnesio con oxígeno se forma un sólido blanco (A). A se disuelve en HCl 1 *M* formando una disolución incolora (B). Al adicionar Na_2CO_3 a B, se forma un precipitado blanco (C). Por calentamiento, C se descompone formando D y se genera un gas incoloro (E). Cuando se hace pasar E a través de calhidra [una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2$], aparece un precipitado blanco (F). *Esquema II*: El magnesio reacciona con H_2SO_4 1 *M* para producir una disolución incolora (G). Al tratar G con un exceso de NaOH se produce un precipitado blanco (H). H se disuelve en HNO_3 1 *M* para formar una disolución incolora. Cuando se evapora lentamente esta disolución, aparece un sólido blanco (I). Por calentamiento de I se desprende un gas de color café. Identifique los compuestos desde A hasta I y escriba las ecuaciones que representen las reacciones implicadas.

20.70 El litio y el magnesio muestran una relación diagonal en algunas propiedades químicas. ¿Cuál es la semejanza entre el litio y el magnesio cuando reaccionan con oxígeno y con nitrógeno? Consulte un manual de química y compare la solubilidad de los carbonatos, los fluoruros y los fosfatos de estos metales.

20.71 En algunas ocasiones los metales alcalinos se almacenan en una atmósfera inerte para evitar la formación de óxidos, peróxidos y superóxidos. ¿Cuáles de los siguientes gases no podrían utilizarse en el caso del litio? ¿Por qué? Ne, Ar, N_2 y Kr.



La punta cónica de un cohete espacial, hecha de grafito y carburo de silicio, resiste el enorme calor que se genera cuando el vehículo entra en la atmósfera terrestre.

CAPÍTULO 21

Elementos no metálicos y sus compuestos

Introducción

De los 115 elementos conocidos, sólo 25 son no metálicos. A diferencia de los metales, la química de estos elementos es muy diversa. A pesar de que representan un número muy reducido, la mayoría de los elementos esenciales para los sistemas biológicos son no metales (O, C, H, N, P y S). En este grupo también se incluyen los elementos menos reactivos, los gases nobles. Las propiedades únicas del hidrógeno lo apartan del resto de los elementos de la tabla periódica. Toda una rama de la química, la química orgánica, se basa en los compuestos del carbono.

En este capítulo se estudiarán los elementos no metálicos. Se hará énfasis en las propiedades químicas importantes y en el papel de los no metales y sus compuestos en los procesos industriales, químicos y biológicos.

21.1 Propiedades generales de los no metales

Las propiedades de los no metales son más variadas que las de los metales. Algunos no metales son gases en estado elemental: hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, flúor, cloro y los gases nobles. Sólo uno, el bromo, es un líquido. Todos los demás no metales son sólidos a temperatura ambiente. A diferencia de los metales, los elementos no metálicos son malos conductores del calor y la electricidad, y pueden tener números de oxidación tanto positivos como negativos.

Un pequeño grupo de elementos, llamados metaloides, tienen propiedades características tanto de metales como de no metales. Los metaloides boro, silicio, germanio y arsénico son elementos semiconductores (véase la sección 20.3).

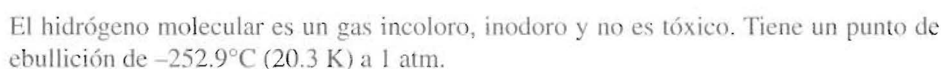
Los no metales son más electronegativos que los metales. La electronegatividad de los elementos aumenta de izquierda a derecha a lo largo de cualquier periodo y de abajo hacia arriba en cualquier grupo de la tabla periódica (véase la figura 9.5). Con excepción del hidrógeno, los no metales se concentran en la parte superior derecha de la tabla periódica (figura 21.1). Los compuestos que se forman por la combinación entre metales y no metales tienden a ser iónicos, formando un catión metálico y un anión no metálico.

Recuerde que el hidrógeno no tiene una posición adecuada en la tabla periódica.

En este capítulo se estudiará la química de algunos elementos no metálicos comunes e importantes: hidrógeno; carbono (grupo 4A); nitrógeno y fósforo (grupo 5A); oxígeno y azufre (grupo 6A) y flúor, cloro, bromo y yodo (grupo 7A).

21.2 Hidrógeno

El hidrógeno es el más sencillo de los elementos que se conocen, su forma atómica más común sólo contiene un protón y un electrón. Sin embargo, el hidrógeno sólo existe en estado atómico a temperaturas muy elevadas. Por lo general, el hidrógeno elemental es una molécula diatómica, producto de una reacción exotérmica entre átomos de H:



$$H(g) + H(g) \longrightarrow H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -436.4 \text{ kJ}$$

El hidrógeno molecular es un gas incoloro, inodoro y no es tóxico. Tiene un punto de ebullición de −252.9°C (20.3 K) a 1 atm.

FIGURA 21.1 *Elementos representativos no metálicos (en azul) y metaloides (en gris).*

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, constituye el 70% de la masa total del mismo. Es el décimo elemento en abundancia en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con otros elementos. A diferencia de Júpiter y Saturno, la Tierra no tiene una fuerza gravitacional tan grande como para retener las ligeras moléculas de H_2, por lo que el hidrógeno no forma parte de la atmósfera terrestre.

La configuración electrónica del estado fundamental del H es $1s^1$. Se parece a los metales alcalinos en que puede oxidarse hasta el ion H^+, que existe en forma hidratada en las disoluciones acuosas. Por otra parte, el hidrógeno se parece a los halógenos, ya que forma el anión hidruro (H^-), con una carga negativa, que es isoelectrónico del helio ($1s^2$). El hidrógeno se encuentra formando un gran número de compuestos covalentes. Es el único que tiene la capacidad de formar enlaces por puente de hidrógeno (véase la sección 11.2).

El hidrógeno gaseoso juega un papel importante en los procesos industriales. Aproximadamente el 95% del hidrógeno que se produce tiene algún uso; es decir, se produce en la planta o cerca de ella, donde se utiliza para procesos industriales, como es el caso de la síntesis de amoniaco. En escala industrial se prepara mediante la reacción entre propano (del gas natural y también como subproducto de la refinación del petróleo) y vapor de agua en presencia de un catalizador, a 900°C:



$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow 3CO(g) + 7H_2(g)$$

En otro proceso, el vapor de agua se pasa sobre un lecho de coque calentado al rojo:



$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

La mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos producida en esta reacción se conoce, por lo común, como *gas de agua*. Durante muchos años se utilizó el gas de agua como combustible, ya que tanto el CO como el H_2 se queman en el aire, pero debido a que el CO es venenoso, el gas de agua se sustituyó por gases naturales, como metano y propano.

Es posible preparar con facilidad pequeñas cantidades de hidrógeno en el laboratorio a partir de la reacción del zinc con ácido clorhídrico diluido (figura 21.2):



$$Zn(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno gaseoso también se puede producir por la reacción entre un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (Ca o Ba) y agua (véase la sección 4.4), pero estas reacciones

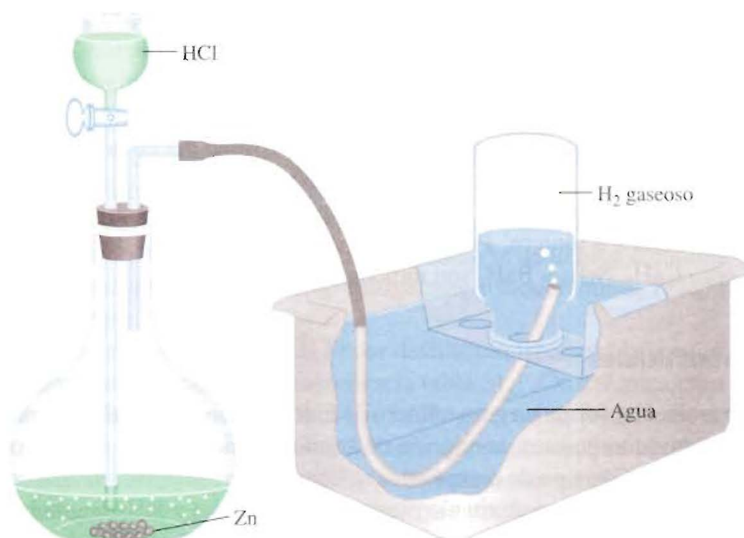


FIGURA 21.2 *Aparato para la preparación de hidrógeno gaseoso en el laboratorio. El gas se recolecta sobre agua, como en el caso del oxígeno gaseoso (véase la figura 5.15).*

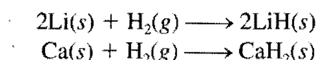
son demasiado violentas para utilizarse en la preparación de hidrógeno gaseoso en el laboratorio. El hidrógeno gaseoso muy puro se puede obtener por electrólisis del agua, pero este método consume demasiada energía para practicarlo en gran escala.

Hidruros binarios

Los *hidruros binarios* son compuestos que contienen hidrógeno y otro elemento, ya sea metálico o no metálico. De acuerdo con su estructura y propiedades, estos hidruros se dividen en tres tipos: 1) iónicos, 2) covalentes y 3) intersticiales.

Hidruros iónicos

Los *hidruros iónicos* se forman cuando el hidrógeno molecular se combina directamente con cualquier metal alcalino o alguno de los metales alcalinotérreos, Ca, Sr o Ba:



$$2Li(s) + H_2(g) \longrightarrow 2LiH(s)$$
$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s)$$

Todos los hidruros iónicos son sólidos que tienen los altos puntos de fusión característicos de los compuestos iónicos. En estos compuestos el anión es el ion hidruro H^-, que es una base de Brønsted muy fuerte. Acepta con facilidad un protón de un donador de protones como el agua:



$$H^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow OH^-(ac) + H_2(g)$$

Debido a su alta reactividad con el agua, los hidruros iónicos se utilizan con frecuencia para eliminar residuos de agua de los disolventes orgánicos.

Hidruros covalentes

En los *hidruros covalentes*, el átomo de hidrógeno está unido de manera covalente a otro elemento. Hay dos tipos de hidruros covalentes, los que contienen unidades moleculares discretas, como CH_4 y NH_3, y los que tienen estructuras poliméricas complejas, como $(BeH_2)_x$ y $(AlH_3)_x$, donde x es un número muy grande.

Éste es un ejemplo de la relación diagonal entre el Be y el Al (véase la página 310).

En la figura 21.3 se muestran los hidruros binarios iónicos y covalentes de los elementos representativos. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos cambian de iónicas a covalentes a lo largo de un periodo. Considere, por ejemplo, los hidruros de los elementos del segundo periodo: LiH, BeH_2, B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O y HF. El LiH es un compuesto iónico con un alto punto de fusión (680°C). La estructura del BeH_2 (en estado sólido) es polimérica; es un compuesto covalente. Las moléculas de B_2H_6 y CH_4 son no polares. En contraste, las moléculas de NH_3, H_2O y HF son moléculas polares en las que el átomo de hidrógeno constituye el extremo *positivo* del enlace polar. De este grupo de hidruros (NH_3, H_2O y HF), sólo el HF es ácido en agua.

A medida que se desciende en cualquier grupo de la figura 21.3, los compuestos cambian de covalentes a iónicos. Por ejemplo, en el grupo 2A, el BeH_2 y MgH_2 son covalentes, pero CaH_2, SrH_2 y BaH_2 son iónicos.

Hidruros intersticiales

El hidrógeno molecular forma un gran número de hidruros con los metales de transición. En algunos de estos compuestos, la relación de átomos de hidrógeno y de átomos metálicos *no* es constante. Este tipo de compuestos se denominan *hidruros intersticiales*. Por ejemplo, la fórmula del hidruro de titanio puede variar de $TiH_{1.8}$ a TiH_2, según las condiciones.

Algunas veces, los compuestos intersticiales se denominan compuestos no estequiométricos. Observe que no obedecen la ley de las proporciones definidas (véase la sección 2.1).

Unidades moleculares discretas

Estructura polimérica; compuesto covalente

Compuesto iónico

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
LiH	BeH_2											B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF	
NaH	MgH_2											AlH_3	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	
KH	CaH_2											GaH_3	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr	
RbH	SrH_2											InH_3	SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI	
CsH	BaH_2											TlH_3	PbH_4	BiH_3			

FIGURA 21.3 *Hidruros binarios de los elementos representativos. En los casos en los que el hidrógeno forma más de un compuesto con el mismo elemento, sólo se muestra la fórmula del hidruro más sencillo. Las propiedades de muchos de los hidruros de los metales de transición no están bien caracterizadas.*

Muchos de los hidruros intersticiales tienen propiedades metálicas como la conductividad eléctrica. Sin embargo, se sabe que el hidrógeno está unido al metal en estos compuestos, a pesar de que a menudo no es clara la naturaleza exacta del enlace.

El hidrógeno molecular interactúa con el paladio (Pd) de una manera única. El hidrógeno gaseoso se adsorbe rápidamente en la superficie del paladio metálico, en donde se disocia en hidrógeno atómico. Entonces los átomos de H "se disuelven" en el metal. Por calentamiento y bajo presión de H_2 gaseoso en uno de los extremos del metal, estos átomos se difunden a través de él y se combinan de nuevo para formar hidrógeno molecular, el cual emerge como gas por el otro extremo. Debido a que ningún otro gas se comporta de esta manera con el paladio, se utiliza este proceso, en pequeña escala, para separar el hidrógeno gaseoso de otros gases.

Isótopos del hidrógeno

El hidrógeno tiene tres isótopos: ^1_1H (hidrógeno), ^2_1H (deuterio, símbolo D) y ^3_1H (tritio, símbolo T). Las abundancias naturales de los isótopos estables del hidrógeno son: hidrógeno, 99.985% y deuterio 0.015%. El tritio es un isótopo radiactivo con una vida media aproximada de 12.5 años.

El isótopo ^1_1H también se denomina protio. El hidrógeno es el único elemento cuyos isótopos reciben diferentes nombres.

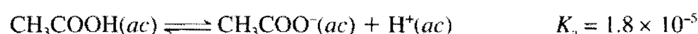
En la tabla 21.1 se comparan algunas de las propiedades comunes del H_2O con las del D_2O. El óxido de deuterio o agua pesada, como se denomina comúnmente, se utiliza en algunos reactores nucleares como refrigerante y moderador de reacciones nucleares (véase el capítulo 23).

El D_2O se puede separar del H_2O por destilación fraccionada porque el H_2O hierve a menor temperatura, como se observa en la tabla 21.1. Otra técnica para su separación es la electrólisis del agua. Debido a que el H_2 gaseoso se forma casi ocho veces más rápido que el D_2 durante la electrólisis, el agua que permanece en la celda electrolítica se enriquece de manera progresiva con D_2O. Es interesante señalar que el Mar Muerto, el cual durante miles de años ha atrapado agua que no tiene otra salida que la evaporación, tiene una relación $[D_2O]/[H_2O]$ mayor que el agua de cualquier otro lado.

Tabla 21.1 Propiedades del H_2O y D_2O

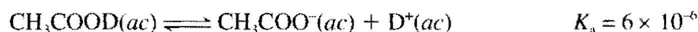
Propiedad	H_2O	D_2O
Masa molar (g/mol)	18.0	20.0
Punto de fusión (°C)	0	3.8
Punto de ebullición (°C)	100	101.4
Densidad a 4°C (g/cm^3)	1.000	1.108

A pesar de que el D_2O se parece químicamente al H_2O en la mayoría de los aspectos, es una sustancia tóxica, debido a que el deuterio es más pesado que el hidrógeno, así que sus compuestos a menudo reaccionan más lentamente que los del isótopo más ligero. Beber con regularidad D_2O en lugar de H_2O podría ser fatal por la menor velocidad de transferencia del D^+ comparada con la del H^+ en las reacciones ácido-base implicadas en la catálisis enzimática. Este *efecto cinético isotópico* también se manifiesta en las constantes de ionización de los ácidos. Por ejemplo, la constante de ionización del ácido acético



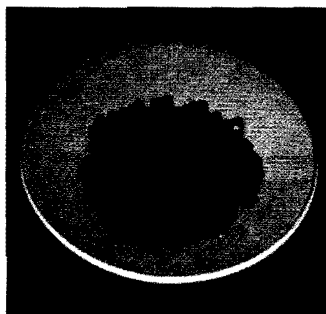
$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

es aproximadamente tres veces mayor que la del ácido acético deuterado:



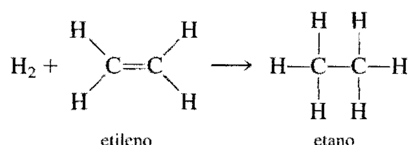
$$CH_3COOD(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + D^+(ac) \qquad K_a = 6 \times 10^{-6}$$

Hidrogenación



Catalizador de platino en alúmina (Al_2O_3), utilizado en las hidrogenaciones.

La ***hidrogenación*** es *la adición de hidrógeno a compuestos que contienen enlaces múltiples, en especial enlaces C=C y C≡C.* Una reacción de hidrogenación sencilla es la conversión de etileno en etano:



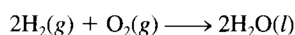
Esta reacción es muy lenta en condiciones normales pero es posible acelerarla en forma considerable con la presencia de un catalizador como níquel o platino. Como en el proceso Haber para la síntesis de amoniaco (véase la sección 13.6), la función principal del catalizador es debilitar el enlace H—H y facilitar la reacción.

La hidrogenación es un proceso muy importante en la industria de los alimentos. Los aceites vegetales tienen un gran valor nutritivo, pero algunos se deben hidrogenar antes de utilizarse, debido a su mal sabor y a sus estructuras moleculares inapropiadas (es decir, tienen demasiados enlaces C=C). Por exposición al aire, estas moléculas *poliinsaturadas* (es decir, moléculas con muchos enlaces C=C) se oxidan formando productos con sabores desagradables (cuando un aceite se oxida, se dice que está rancio). Durante el proceso de la hidrogenación se agrega al aceite una pequeña cantidad de níquel (alrededor de 0.1% en masa) y la mezcla se somete a hidrógeno gaseoso, a temperatura y presión altas. Después, el níquel se elimina por filtración. La hidrogenación disminuye el número de dobles enlaces en la molécula pero no los elimina por completo. Si se eliminaran todos los dobles enlaces, el aceite se volvería duro y quebradizo. En condiciones controladas es posible preparar aceites y margarinas adecuados para coci-

nar, por medio de la hidrogenación de aceites vegetales extraídos de la semilla de algodón, maíz y soya.

La economía del hidrógeno

Las reservas mundiales de combustibles fósiles se están agotando a velocidades alarmantes. Al encarar este dilema, en la actualidad, los científicos realizan grandes esfuerzos para desarrollar un método de obtención de hidrógeno gaseoso como una fuente alternativa de energía. El hidrógeno gaseoso podría reemplazar a la gasolina de los automóviles (por supuesto, después de una enorme modificación del motor) o se podría utilizar con oxígeno gaseoso en celdas de combustible para producir electricidad (véase la página 788). Una de las principales ventajas del uso del hidrógeno gaseoso sería que las reacciones no producen contaminantes; así, el producto final en un motor que funciona con hidrógeno o en una celda de combustible es agua, igual que en la combustión del hidrógeno gaseoso en el aire:



$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

Por supuesto, el éxito de la economía del hidrógeno dependería de qué tan barata resultara la producción de hidrógeno gaseoso y de las dificultades de su almacenamiento.

A pesar de que la electrólisis del agua consume demasiada energía para aplicarla en gran escala, si los científicos pudieran desarrollar un método más sencillo para "romper" las moléculas de agua, se podrían obtener grandes cantidades de energía a partir del agua de mar. Un intento, que está en las primeras etapas de desarrollo, utiliza la energía solar. Según este esquema, un catalizador (una molécula compleja que contiene uno o más átomos de metales de transición, como el rutenio) absorbe un fotón de la radiación solar y queda excitado energéticamente. En este estado, el catalizador es capaz de reducir el agua hasta convertirla en hidrógeno molecular.

El volumen total del agua de los océanos es aproximadamente 1×10^{21} L, por lo que los océanos constituyen una fuente casi inagotable de hidrógeno.

Algunos hidruros intersticiales que se estudiaron antes son adecuados como compuestos para almacenar hidrógeno. Las reacciones que forman estos hidruros por lo general son reversibles, de modo que el hidrógeno gaseoso se obtiene simplemente reduciendo su presión sobre el metal. Las ventajas de utilizar los hidruros intersticiales son las siguientes: 1) muchos metales tienen una gran capacidad para retener hidrógeno gaseoso, en algunas ocasiones retienen un número de átomos de hidrógeno hasta del triple del número de átomos del metal; y 2) debido a que estos hidruros son sólidos, se pueden almacenar y transportar con mayor facilidad que los gases o los líquidos.

La sección "La química en acción" de la página 846 describe lo que le ocurre al hidrógeno sometido a presión.

21.3 Carbono

A pesar de que sólo constituye el 0.09% en masa de la corteza terrestre, el carbono es un elemento esencial para la materia viva. Se encuentra libre en forma de diamante y grafito (véase la figura 8.17); también es un componente del gas natural, del petróleo y del carbón. (El carbón es un sólido de origen natural, café oscuro o negro, que se utiliza como combustible; se forma a partir de las plantas fósiles y está constituido por carbono amorfo y diversos compuestos orgánicos e inorgánicos.) En la atmósfera el carbono se combina con el oxígeno para formar dióxido de carbono; también existe como carbonato en la piedra caliza y en la greda.

El ciclo del carbono se estudia en la página 714.

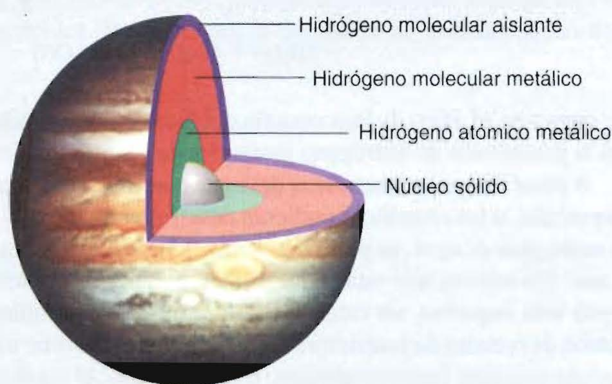
El diamante y el grafito son alótropos del carbono. En la figura 21.4 se presenta el diagrama de fases del carbono. A pesar de que el grafito es la forma estable del carbono

La química en acción

Hidrógeno metálico

Desde hace mucho tiempo, a los científicos les ha interesado el comportamiento de las sustancias no metálicas (incluido el hidrógeno) que se someten a una presión elevada. Se predijo que cuando los átomos o moléculas se comprimen, sus electrones de enlace pueden deslocalizarse, produciendo un estado metálico. En 1996, los físicos del laboratorio Lawrence Livermore utilizaron un cañón de 60 pies de longitud para lograr, con un disparo, la compresión de una delgada capa (0.5 mm) de hidrógeno líquido. Durante un instante, a una presión de entre 0.9 y 1.4 millones de atmósferas, pudieron medir la conductividad eléctrica de la muestra de hidrógeno y encontraron que era comparable con la del cesio metálico a 2 000 K. (La temperatura de la muestra de hidrógeno se elevó como resultado de la compresión, aunque se mantuvo la forma molecular.) A medida que la presión disminuía, también desaparecía el estado metálico del hidrógeno.

El experimento realizado en Livermore indica que si se mantiene el hidrógeno metálico en estado estable, puede actuar como un superconductor a temperatura ambiente. El hecho de que el hidrógeno se vuelva metálico a menor presión de lo que se imaginaba, proporciona un punto de vista nuevo en la ciencia planetaria. Durante muchos años a los científicos les sorprendió el fuerte campo magnético de Júpiter, que es 20 veces mayor que el de la Tierra. El campo magnético de un planeta es el resultado del movimiento de convección de los fluidos conductores eléctricos de su interior. (Por ejemplo, el campo magnético de la Tierra se debe al movimiento del hierro líquido impulsado por el calor, dentro de su núcleo). Júpiter consta de una capa externa de hidrógeno molecular no metálico que transforma de manera continua el hidrógeno del núcleo en un fluido de hidrógeno metálico. En la actualidad, se cree que esta capa metálica se encuentra muy cerca de la superficie (ya que la presión necesaria para convertir el hidrógeno molecular en hidrógeno metálico no es tan elevada como se pensó originalmente), lo que explicaría el campo magnético tan elevado de Júpiter.





Composición interna de Júpiter.

a 1 atm y 25°C, los propietarios de joyas con diamantes no tienen por qué alarmarse, ya que la velocidad del proceso espontáneo

$$\text{C(diamante)} \longrightarrow \text{C(grafito)} \qquad \Delta G^\circ = -2.87 \text{ kJ}$$

es muy pequeña. Por tanto, podrían transcurrir millones de años antes de que el diamante se convirtiera en grafito.

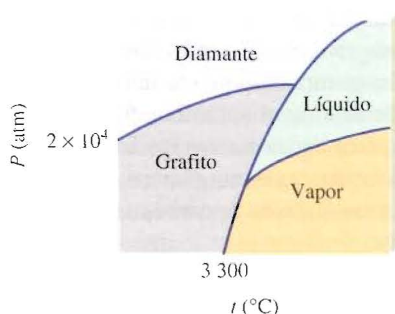


FIGURA 21.4 *Diagrama de las fases del carbono. Observe que en condiciones atmosféricas, el grafito es la forma más estable del carbono.*

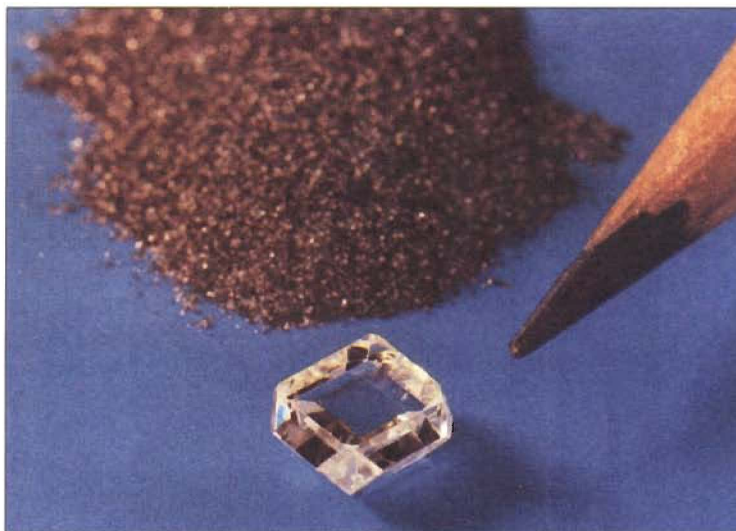


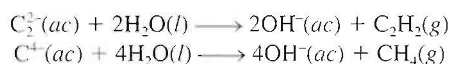
FIGURA 21.5 *Un diamante sintético y su materia prima, el grafito.*

El diamante sintético se prepara a partir de grafito, al aplicar presión y temperatura muy altas. En la figura 21.5 se observa un diamante sintético y el grafito, la materia prima. Por lo general los diamantes sintéticos carecen de las propiedades ópticas de los diamantes naturales. Sin embargo, son muy útiles como abrasivos y para cortar el concreto y otras sustancias duras, incluso los metales y las aleaciones. Los usos del grafito se describen en la página 440.

El carbono tiene la capacidad única de formar largas cadenas (algunas constituidas hasta por más de 50 átomos de C) y anillos estables con cinco o seis miembros. Este fenómeno se denomina ***catenación***, *la unión de átomos iguales*. La versatilidad del carbono es responsable de los millones de compuestos orgánicos (formados de carbono, hidrógeno y otros elementos como oxígeno, nitrógeno y los halógenos) que se encuentran en la Tierra. La química de los compuestos orgánicos se estudia en el capítulo 24.

Carburos y cianuros

El carbono se combina con los metales para formar compuestos iónicos denominados ***carburos***, como CaC_2 y Be_2C, en los cuales el carbono está en forma de iones C_2^{2-} o C^{4-}. Estos iones son bases de Brønsted fuertes y reaccionan con el agua como sigue:



$$C_2^{2-}(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(ac) + C_2H_2(g)$$
$$C^{4-}(ac) + 4H_2O(l) \longrightarrow 4OH^-(ac) + CH_4(g)$$

El carbono también forma un compuesto covalente con el silicio. El carburo de silicio, SiC, recibe el nombre de *carborundo* y se prepara como sigue:



$$SiO_2(s) + 3C(s) \longrightarrow SiC(s) + 2CO(g)$$

El carborundo también se forma por el calentamiento del silicio con carbono a 1 500°C. El carborundo es casi tan duro como el diamante y tiene la estructura de éste; cada átomo de carbono está unido, en forma tetraédrica, con cuatro átomos de Si, y viceversa. Se utiliza principalmente para cortar, moler o pulir metal y vidrio.

Otra clase importante de compuestos del carbono son los ***cianuros***, que *contienen el grupo aniónico* $:C{\equiv}N^-:$. Los iones cianuro son muy tóxicos porque se unen de manera casi irreversible con el ion Fe(III) de la citocromooxidasa, una enzima clave en los procesos metabólicos. El cianuro de hidrógeno, que tiene el aroma de las almendras amar-



FIGURA 21.6 *Un pozo de cianuro para la extracción de oro a partir de la mena del metal.*

El HCN es el gas que se utiliza en la cámara de gases, para las ejecuciones.

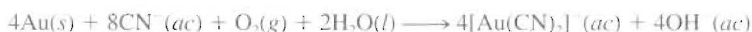
gas, es todavía más peligroso como consecuencia de su volatilidad (p.e. 26°C). Unas cuantas décimas del 1% en volumen de HCN en el aire pueden causar la muerte en unos cuantos minutos. El cianuro de hidrógeno se prepara al mezclar cianuro de sodio o cianuro de potasio con ácido:



$$NaCN(s) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + HCN(ac)$$

Debido a que el HCN (llamado ácido cianhídrico, cuando está en disolución acuosa) es un ácido muy débil ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$), la mayor parte del HCN que se produce en esta reacción está en forma no ionizada y se desprende de la disolución como cianuro de hidrógeno gaseoso. Por esta razón nunca se deben mezclar ácidos con los cianuros metálicos sin la ventilación apropiada en el laboratorio.

Los iones cianuro se utilizan para extraer el oro y la plata. A pesar de que por lo general estos metales se encuentran en estado libre en la naturaleza, se encuentran en cantidades relativamente pequeñas en las menas de otros metales, de las que es más difícil extraerlos. En un proceso común, la mena pulverizada se trata con una disolución acuosa de un cianuro en presencia de aire para disolver el oro mediante la formación de un ion complejo $[Au(CN)_2]^-$:



$$4Au(s) + 8CN^-(ac) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^-(ac) + 4OH^-(ac)$$

El ion complejo $[Au(CN)_2]^-$ (acompañado por algún catión, como el Na^+) se separa de los materiales insolubles por filtración y se trata con un metal electropositivo, como el zinc, para recuperar el oro:



$$Zn(s) + 2[Au(CN)_2]^-(ac) \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(ac) + 2Au(s)$$

En la figura 21.6 se muestra una vista aérea de un "pozo de cianuro", que se utiliza para la extracción de oro.

Óxidos de carbono

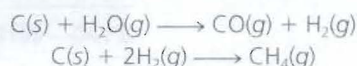
Entre los diversos óxidos del carbono, los más importantes son el monóxido de carbono, CO, y el dióxido de carbono, CO_2. El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro

Gas sintético a partir del carbón

La mera existencia de la sociedad tecnológica depende de un abundante suministro de energía. A pesar de que Estados Unidos alberga sólo el 5% de la población del mundo, ¡consume casi el 20% de la energía mundial! En la actualidad, las dos fuentes principales de energía son los combustibles fósiles y la fisión nuclear (que se estudian en los capítulos 23 y 24, respectivamente). El carbón, el petróleo y el gas natural (sobre todo el metano) se denominan en conjunto combustibles fósiles porque son el resultado final de la descomposición de plantas y animales a lo largo de decenas o de cientos de millones de años. El petróleo y el gas natural son combustibles más limpios y más eficientes que el carbón, y por ello son preferibles para la mayoría de los propósitos. Sin embargo, las reservas de petróleo y gas natural se están agotando en forma alarmante, por lo que se realizan investigaciones con el fin de descubrir nuevas formas de lograr que el carbón sea una fuente de energía más versátil.

El carbón consiste en muchos compuestos de carbono de alta masa molar, que también contienen oxígeno, hidrógeno y, en menor proporción, nitrógeno y azufre. El carbón constituye casi 90% de las reservas mundiales de combustibles fósiles. Durante siglos se ha utilizado el carbón como combustible doméstico e industrial. Sin embargo, la minería subterránea del carbón es cara y peligrosa, y la minería por franjas (es decir, minería a cielo abierto, posterior a la remoción de la tierra y rocas que cubren el carbón) resulta tremendamente agresiva para el ambiente. Otro problema, asociado con la combustión del carbón, es la formación de dióxido de azufre (SO_2), a partir de los compuestos que contienen azufre. Este proceso conduce a la formación de "luvia ácida", que se revisó en la página 719.

Uno de los métodos más prometedores para hacer del carbón un combustible más eficiente y limpio implica su conversión a una forma gaseosa, denominada *singas* o "gas sintético". Este proceso se llama *gasificación del carbón*. En presencia de vapor de agua muy caliente y aire, el carbón se descompone y reacciona de acuerdo con el siguiente esquema simplificado:



$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$
$$C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$$

El componente principal del singas es el metano. Además, la primera reacción produce hidrógeno y monóxido de carbono gaseosos y otros subproductos útiles. En condiciones adecuadas, el CO y el H_2 se combinan para formar metanol:



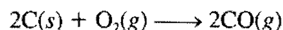
$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

El metanol tiene muchos usos; por ejemplo, se utiliza como disolvente y como materia prima de los plásticos. El singas es más fácil de almacenar y transportar que el carbón. Es más, no constituye una fuente importante de contaminación del aire porque durante el proceso de gasificación se elimina el azufre.



Mina subterránea de hulla.

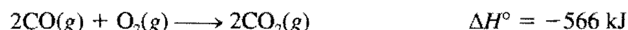
que se forma por la combustión incompleta del carbono o de compuestos que contienen carbono:



$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$

El papel del CO como contaminante del aire se analizó en la página 726.

El monóxido de carbono se utiliza en procesos metalúrgicos para la extracción del níquel (véase la página 818), en síntesis orgánicas y, con el hidrógeno, en la producción de combustibles hidrocarbonados. En la industria se prepara pasando vapor de agua sobre coque caliente. El monóxido de carbono se quema con rapidez en presencia de oxígeno para formar dióxido de carbono:



$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566 \text{ kJ}$$

El monóxido de carbono no es un óxido ácido (en este aspecto es diferente del dióxido de carbono) y sólo es ligeramente soluble en agua.

El dióxido de carbono es el principal gas del efecto invernadero (véase la página 713).

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. A diferencia del monóxido de carbono, el CO_2 no es tóxico. Es un óxido ácido (véase la página 634). El dióxido de carbono se utiliza en bebidas gaseosas, en extintores y en la manufactura del polvo para hornear, $NaHCO_3$, y de sosa comercial, Na_2CO_3. El dióxido de carbono sólido, conocido como *hielo seco*, se utiliza como refrigerante (véase la figura 11.42).

21.4 Nitrógeno y fósforo

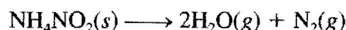
Nitrógeno

El ciclo del nitrógeno se estudió en la página 703.

Aproximadamente el 78% en volumen del aire es nitrógeno. Las fuentes minerales más importantes de nitrógeno son el salitre (KNO_3) y el salitre de Chile ($NaNO_3$). El nitrógeno es un elemento esencial para la vida, es un componente de las proteínas y los ácidos nucleicos.

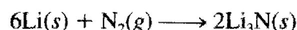
Durante la destilación fraccionada del aire líquido, el nitrógeno molecular hervirá antes que el oxígeno molecular.

El nitrógeno molecular se obtiene por destilación fraccionada del aire (los puntos de ebullición del nitrógeno líquido y del oxígeno líquido son –196°C y –183°C, respectivamente). En el laboratorio se puede preparar nitrógeno gaseoso muy puro por la descomposición térmica del nitrito de amonio:



$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

La molécula de N_2 contiene un triple enlace y es muy estable respecto de la disociación en las especies atómicas. Sin embargo, el nitrógeno forma un gran número de compuestos con el hidrógeno y el oxígeno, en los cuales su número de oxidación varía de –3 a +5 (tabla 21.2). La mayoría de los compuestos de nitrógeno son covalentes; sin embargo, cuando el nitrógeno se calienta con ciertos metales, forma nitruros iónicos que contienen el ion N^{3-}:



$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

El ion nitruro es una base de Brønsted fuerte y reacciona con el agua para producir amoniaco y iones hidróxido:



$$N^{3-}(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow NH_3(g) + 3OH^-(ac)$$

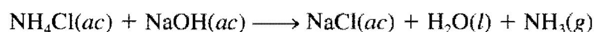
Amoniaco

El amoniaco es uno de los compuestos de nitrógeno más conocidos. En la industria se prepara a partir de nitrógeno e hidrógeno por el proceso Haber (véase la sección 13.6 y la página 590). En el laboratorio se prepara tratando cloruro de amonio con hidróxido de sodio:

Tabla 21.2 Compuestos comunes del nitrógeno

Número de oxidación	Compuesto	Fórmula	Estructura
−3	Amoniaco	NH_3	H—N̈—H (con H unido al N)
−2	Hidrazina	N_2H_4	H—N̈—N̈—H (con un H unido a cada N)
−1	Hidroxilamina	NH_2OH	H—N̈—Ö—H (con H unido al N)
0	Nitrógeno* (dinitrógeno)	N_2	:N≡N:
+1	Óxido nitroso (monóxido de dinitrógeno)	N_2O	:N≡N—Ö:
+2	Óxido nítrico (monóxido de nitrógeno)	NO	:N=Ö
+3	Ácido nitroso	HNO_2	Ö=N̈—Ö—H
+4	Dióxido de nitrógeno	NO_2	:Ö—N̈=Ö
+5	Ácido nítrico	HNO_3	Ö=N—Ö—H (con :Ö: unido al N)

* *Se incluye aquí el elemento como referencia.*



$$NH_4Cl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

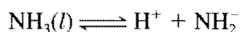
El amoniaco es un gas incoloro (p.e. −33.4°C) con olor irritante. Casi tres cuartas partes del amoniaco producido anualmente en Estados Unidos (18 millones de toneladas en 1998) se utiliza en los fertilizantes.

El amoniaco líquido, lo mismo que el agua, sufre autoionización:



$$2NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

o simplemente



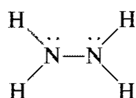
$$NH_3(l) \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$$

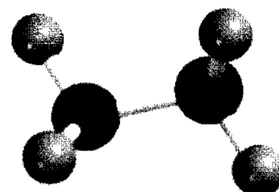
en donde el NH_2^- se denomina *ion amiduro*. Observe que tanto el H^+ como el NH_2^- están solvatados con las moléculas de NH_3. (Éste es un ejemplo de interacción ion-dipolo.) A −50°C el producto iónico $[H^+][NH_2^-]$ es de casi 1×10^{-33}, mucho menor que 1×10^{-14}, el del agua a 25°C. De cualquier manera, el amoniaco líquido es un buen disolvente para muchos electrólitos, en especial cuando se requiere de un medio más básico, o si los solutos reaccionan con el agua. La capacidad del amoniaco líquido para disolver los metales alcalinos, se estudia en la sección 20.5.

El ion amiduro es una base fuerte de Brønsted y no existe en agua.

Hidrazina

Otro importante hidruro de nitrógeno es la hidrazina:





N_2H_4

Cada átomo de N presenta hibridación sp^3. La hidrazina es un líquido incoloro que huele como el amoniaco. Se funde a 2°C y ebulle a 114°C.

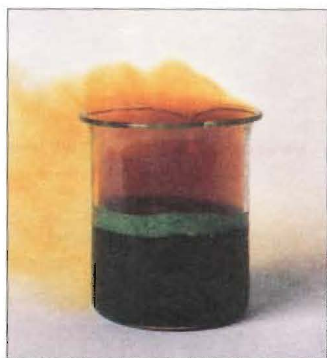


FIGURA 21.7 *Producción de NO_2 gaseoso como resultado de la reacción de cobre con ácido nítrico concentrado.*

La hidrazina es una base que puede protonarse para formar los iones $N_2H_5^+$ y $N_2H_6^{2+}$. Es un agente reductor: puede reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}, el MnO_4^- hasta Mn^{2+} y el I_2 a I^-. Su reacción con el oxígeno es fuertemente exotérmica:



$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -666.6\ \text{kJ}$$

La hidrazina y su derivado metilhidrazina, $N_2H_3(CH_3)$, junto con el oxidante tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4), se utilizan como combustibles para naves espaciales. La hidrazina también desempeña un papel importante en la industria de los polímeros y en la manufactura de pesticidas.

Óxidos y oxiácidos del nitrógeno

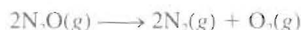
Existen muchos óxidos de nitrógeno, pero los tres más importantes son: óxido nitroso, óxido nítrico y dióxido de nitrógeno.

El óxido nitroso, N_2O, es un gas incoloro, con un olor agradable y sabor dulce. Se prepara por calentamiento de nitrato de amonio a 270°C aproximadamente:



$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

El óxido nitroso se parece al oxígeno molecular en el hecho de que permite la combustión. Esto se debe a que cuando se calienta, se descompone para formar nitrógeno y oxígeno moleculares:



$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

Se utiliza principalmente como anestésico dental y en otras cirugías menores. El óxido nitroso también se conoce como "gas hilarante", ya que produce excitación en la persona que lo inhala. Todavía no se ha dado explicación satisfactoria a esta peculiar respuesta fisiológica.

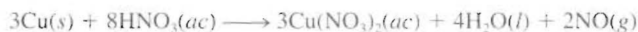
El óxido nítrico, NO, es un gas incoloro. La reacción del N_2 y el O_2 en la atmósfera



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta G° = 173.4\ \text{kJ}$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el calentamiento favorece la reacción directa endotérmica.

es una forma de fijación de nitrógeno (véase la página 702). La constante de equilibrio para la reacción anterior a temperatura ambiente es muy pequeña: K_P es sólo 4.0×10^{-31} a 25°C, por lo que se formará muy poco NO a esa temperatura. Sin embargo, la constante de equilibrio aumenta con rapidez con la temperatura, por ejemplo, en un vehículo con motor de combustión interna en marcha. En la atmósfera se forma una cantidad apreciable de óxido nítrico cuando hay relámpagos. En el laboratorio se puede preparar el gas por reducción de ácido nítrico con cobre:



$$3Cu(s) + 8HNO_3(ac) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(ac) + 4H_2O(l) + 2NO(g)$$

La molécula del óxido nítrico es paramagnética, ya que contiene un electrón desapareado. Se representa por las siguientes estructuras resonantes:



$$\dot{N}{=}\ddot{O} \longleftrightarrow {}^{-}\ddot{N}{=}\dot{O}^{+}$$

Como se explicó en el capítulo 9, esta molécula no obedece la regla del octeto. Las propiedades del óxido nítrico se estudiaron en la página 353.

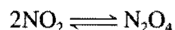
En la página 722 se estudia el papel del NO_2 en la formación del esmog.

A diferencia del óxido nitroso y del óxido nítrico, el dióxido de nitrógeno es un gas café amarillento sumamente tóxico con un olor sofocante. En el laboratorio, el dióxido de nitrógeno se prepara por la acción del ácido nítrico concentrado sobre cobre (figura 21.7):



$$Cu(s) + 4HNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2H_2O(l) + 2NO_2(g)$$

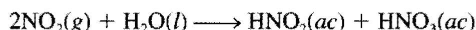
El dióxido de nitrógeno es paramagnético. Tiene una fuerte tendencia a dimerizarse formando el tetróxido de dinitrógeno, que es una molécula diamagnética:



$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

Esta reacción se lleva a cabo tanto en fase gaseosa como en fase líquida.

El dióxido de nitrógeno es un óxido ácido, que reacciona rápidamente con agua fría para formar tanto el ácido nitroso, HNO_2, como el ácido nítrico:



$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$$

Ni el N_2O ni el NO reaccionan con el agua.

Ésta es una reacción de dismutación (véase la página 127), en la que el número de oxidación del nitrógeno cambia de +4 (en el NO_2) a +3 (en el HNO_2) y +5 (en el HNO_3). Observe que esta reacción es bastante diferente de la que ocurre entre el CO_2 y el H_2O, en la que sólo se forma un ácido (ácido carbónico).

El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes. Es un líquido (p.e. 82.6°C), pero no existe como líquido puro porque se descompone de manera espontánea como sigue:

El ácido nítrico concentrado, en reposo, se vuelve ligeramente amarillo, como consecuencia de la formación de NO_2.

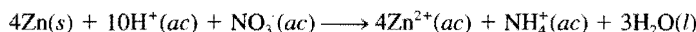


$$4HNO_3(l) \longrightarrow 4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g)$$

El método industrial más importante para producir ácido nítrico es el proceso Ostwald, que se estudió en la sección 13.6. El ácido nítrico concentrado que se utiliza en el laboratorio está a 68% de HNO_3 en masa (densidad 1.42 g/cm^3), que corresponde a 15.7 *M*.

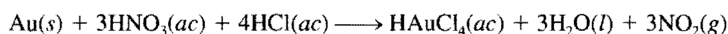
El ácido nítrico es un poderoso agente oxidante. El número de oxidación del N en el HNO_3 es +5. Los productos más comunes de la reducción del ácido nítrico son NO_2 (número de oxidación del N = +4), NO (número de oxidación del N = +2) y NH_4^+ (número de oxidación del N = −3). El ácido nítrico puede oxidar tanto a los metales que están por debajo del hidrógeno como a los que están por encima de él en la serie de actividades (véase la figura 4.15). Por ejemplo, el ácido nítrico concentrado oxida al cobre, como se señaló antes.

En presencia de un agente reductor fuerte, como el zinc metálico, el ácido nítrico se puede reducir hasta ion amonio:



$$4Zn(s) + 10H^+(ac) + NO_3^-(ac) \longrightarrow 4Zn^{2+}(ac) + NH_4^+(ac) + 3H_2O(l)$$

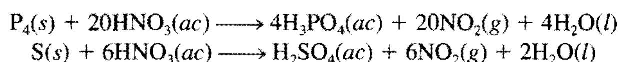
El ácido nítrico concentrado no oxida al oro. Sin embargo, cuando se mezcla con ácido clorhídrico concentrado en una proporción 1:3 en volumen (una parte de HNO_3 y tres partes de HCl), la disolución resultante, denominada *agua regia*, puede oxidar al oro como sigue:



$$Au(s) + 3HNO_3(ac) + 4HCl(ac) \longrightarrow HAuCl_4(ac) + 3H_2O(l) + 3NO_2(g)$$

La oxidación del Au se favorece por la capacidad complejante del ion Cl^- (para formar el ion $AuCl_4^-$).

El ácido nítrico concentrado también es capaz de oxidar a numerosos no metales hasta sus oxiácidos correspondientes:



$$P_4(s) + 20HNO_3(ac) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac) + 20NO_2(g) + 4H_2O(l)$$
$$S(s) + 6HNO_3(ac) \longrightarrow H_2SO_4(ac) + 6NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

El ácido nítrico se utiliza en la manufactura de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. En la sección La química en acción de la página 857 se describe un fertilizante que contiene nitrógeno y que es altamente explosivo.

Fósforo

Al igual que el nitrógeno, el fósforo es un miembro de la familia del grupo 5A; en algunos aspectos, la química del fósforo se parece a la del nitrógeno. Por lo común, el fósforo



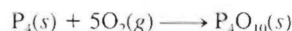
FIGURA 21.8 *Mina de fosfatos.*

se encuentra en la naturaleza como *rocas fosfóricas*, que son fundamentalmente fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, y fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$ (figura 21.8). El fósforo libre se obtiene por calentamiento de fosfato de calcio con coque y arena silícea:



$$2Ca_3(PO_4)_2(s) + 10C(s) + 6SiO_2(s) \longrightarrow 6CaSiO_3(s) + 10CO(g) + P_4(s)$$

Hay varias formas alotrópicas del fósforo, pero sólo el fósforo blanco y el fósforo rojo (véase la figura 8.18) tienen importancia. El fósforo blanco está constituido por moléculas tetraédricas P_4 discretas (figura 21.9). El fósforo blanco es un sólido (p.f. 44.2°C) insoluble en agua, pero bastante soluble en disulfuro de carbono (CS_2) y en disolventes orgánicos como el cloroformo ($CHCl_3$). El fósforo blanco es una sustancia muy tóxica. Estalla en flamas de manera espontánea cuando se expone al aire, por lo que se utiliza en bombas incendiarias y granadas:



$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

La alta reactividad del fósforo blanco se atribuye a la tensión estructural: en la molécula tetraédrica P_4, los enlaces P—P están comprimidos. En alguna época, el fósforo blanco se utilizó en la fabricación de fósforos, pero debido a su alta toxicidad se sustituyó por el trisulfuro de tetrafósforo, P_4S_3.

Cuando se calienta en ausencia de aire, el fósforo blanco poco a poco se convierte en fósforo rojo, a 300°C aproximadamente:



$$nP_4 \text{ (fósforo blanco)} \longrightarrow (P_4)_n \text{ (fósforo rojo)}$$

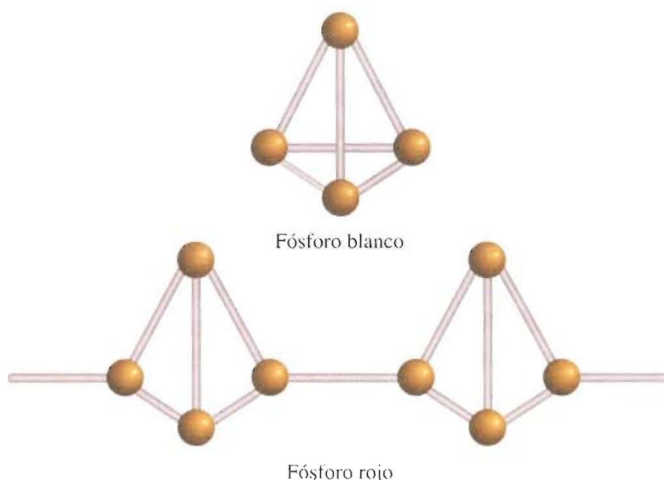
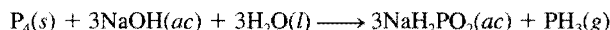


FIGURA 21.9 *Estructura del fósforo blanco y del fósforo rojo. Como se aprecia, se cree que el fósforo rojo tiene una estructura de cadena.*

El fósforo rojo tiene una estructura polimérica (véase la figura 21.9) y es más estable y menos volátil que el fósforo blanco.

Hidruros de fósforo

El hidruro más importante del fósforo es la fosfina, PH_3, un gas incoloro, muy venenoso, que se forma por calentamiento de fósforo blanco en hidróxido de sodio concentrado:



$$P_4(s) + 3NaOH(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3NaH_2PO_2(ac) + PH_3(g)$$

La fosfina es moderadamente soluble en agua y más soluble en disulfuro de carbono y disolventes orgánicos. Sus disoluciones acuosas son neutras, a diferencia de las disoluciones acuosas de amoniaco. La fosfina se disuelve en amoniaco líquido para formar $NH_4^+PH_2^-$. La fosfina es un agente reductor fuerte; reduce muchas sales metálicas hasta el metal correspondiente. El gas arde en el aire:



$$PH_3(g) + 2O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4(s)$$

Halogenuros de fósforo

El fósforo forma compuestos binarios con los halógenos: los trihalogenuros, PX_3, y los pentahalogenuros, PX_5, donde X denota un átomo de halógeno. En contraste, el nitrógeno sólo puede formar trihalogenuros (NX_3). A diferencia del nitrógeno, el fósforo tiene una subcapa 3*d* que puede utilizar para la expansión de la capa de valencia. Es posible explicar los enlaces en el PCl_5 suponiendo que se produce una hibridación sp^3d con los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d* del fósforo (véase el ejemplo 10.4). Los cinco orbitales híbridos sp^3d también explican la geometría de bipirámide trigonal de la molécula de PCl_5 (véase la tabla 10.4).

El tricloruro de fósforo se prepara por calentamiento de fósforo blanco con cloro:



$$P_4(l) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(g)$$

El PCl_3 es un líquido incoloro (p.e. 76°C) que se hidroliza de acuerdo con la ecuación:



$$PCl_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3HCl(g)$$

En presencia de un exceso de cloro gaseoso, el PCl_3 se convierte en pentacloruro de fósforo, que es un sólido amarillo pálido:



$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$$

Los estudios con rayos X han demostrado que el pentacloruro de fósforo sólido existe como $[PCl_4^+][PCl_6^-]$, en el cual el ion PCl_4^+ tiene geometría tetraédrica y el ion PCl_6^- tiene una geometría octaédrica. En la fase gaseosa, el PCl_5 (que tiene la geometría de bipirámide trigonal) está en equilibrio con PCl_3 y Cl_2:



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

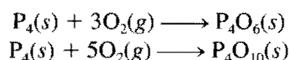
El pentacloruro de fósforo reacciona con el agua como sigue:



$$PCl_5(s) + 4H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(ac) + 5HCl(ac)$$

Óxidos y oxiácidos del fósforo

Los dos óxidos importantes del fósforo son el hexaóxido de tetrafósforo, P_4O_6, y el decaóxido de tetrafósforo, P_4O_{10} (figura 21.10). Los óxidos se obtienen quemando el fósforo blanco en una cantidad limitada y en exceso de oxígeno gaseoso, respectivamente:



$$P_4(s) + 3O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$$
$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

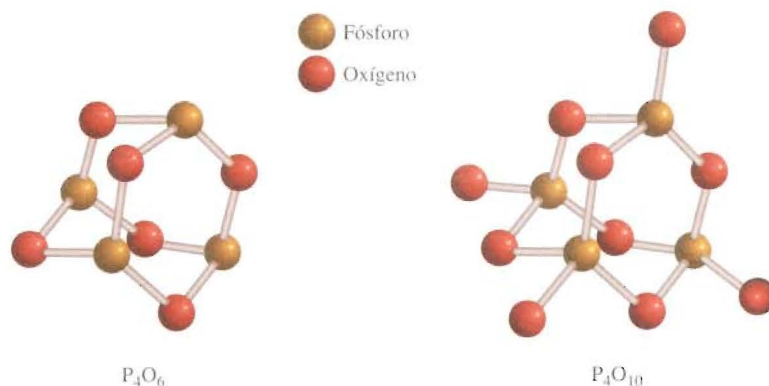
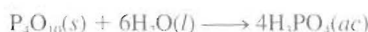


FIGURA 21.10 *Estructuras de P_4O_6 y P_4O_{10}. Observe la distribución tetraédrica de los átomos de P en el P_4O_{10}.*

Ambos óxidos son ácidos, es decir, se convierten en ácidos en el agua. El compuesto P_4O_{10} es un polvo blanco floculento (p.f. 420°C) que tiene una gran avidez por el agua:



$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac)$$

Por esta razón, suele emplearse para secar gases y para eliminar agua de los disolventes.

El ácido fosfórico es el oxiácido más importante que contiene fósforo.

Hay muchos oxiácidos que contienen fósforo. Algunos ejemplos son el ácido fosforoso, H_3PO_3; ácido fosfórico, H_3PO_4; ácido hipofosforoso, H_3PO_2; y ácido trifosfórico, $H_5P_3O_{10}$ (figura 21.11). El ácido fosfórico, también llamado ácido ortofosfórico, es un ácido débil triprótico (véase la página 625). En la industria se prepara por la reacción de fosfato de calcio con ácido sulfúrico:



$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2H_3PO_4(ac) + 3CaSO_4(s)$$

El ácido fosfórico puro es un sólido incoloro (p.f. 42.2°C). El ácido fosfórico que se utiliza en el laboratorio por lo general es una disolución de H_3PO_4 al 82% (en masa). El ácido fosfórico y los fosfatos tienen muchas aplicaciones comerciales en los detergentes, fertilizantes, retardadores de flama, dentífricos y como amortiguadores en las bebidas carbonatadas.

Al igual que el nitrógeno, el fósforo es un elemento esencial para la vida. Constituye sólo el 1% en masa del cuerpo humano, pero es un porcentaje muy importante. Aproximadamente el 23% del esqueleto humano es materia mineral. El contenido de fósforo de esta materia mineral, fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, es de 20%. Los dientes son $Ca_3(PO_4)_2$

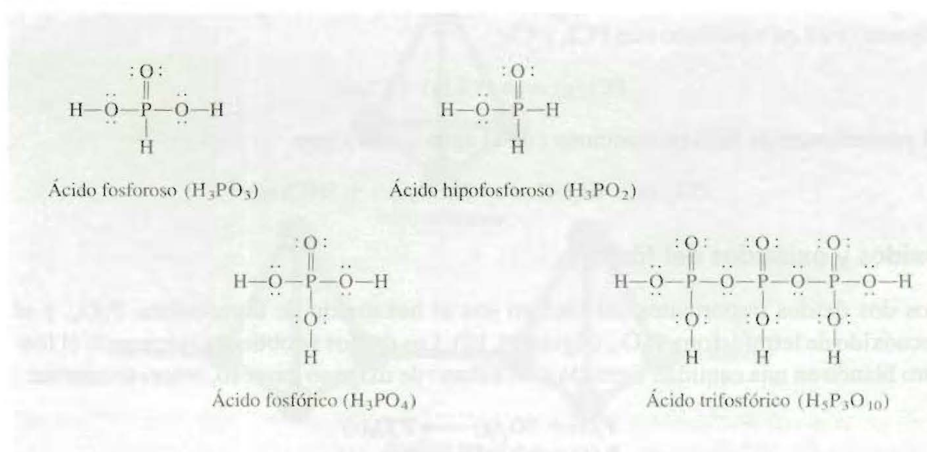


FIGURA 21.11 *Estructura de algunos oxiácidos comunes que contienen fósforo.*

Nitrato de amonio, el fertilizante explosivo

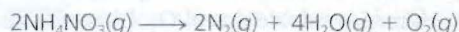
El nitrato de amonio es el fertilizante más importante en el mundo (véase la página 94). En 1998 ocupaba el decimoquinto lugar de los productos químicos industriales producidos en Estados Unidos (8 millones de toneladas). Por desgracia, también es un poderoso explosivo. En 1947 ocurrió una explosión a bordo de un barco cargado con este fertilizante, en Texas. El fertilizante estaba en bolsas de papel y, al parecer, se produjeron gases en su interior después de que los marineros trataron de sofocar un incendio en la bodega del barco cerrando una compuerta, con lo cual se creó una fuerte compresión y el calor necesario para una explosión. En el accidente murieron más de 600 personas. En fechas recientes ocurrieron más desastres por el nitrato de amonio, en el World Trade Center en la ciudad de Nueva York en 1993 y en el Alfred P. Murrah Federal Building, en la ciudad de Oklahoma, en 1995.

El nitrato de amonio es un oxidante fuerte que es estable a temperatura ambiente. A 250°C se empieza a descomponer de la siguiente forma:



$$NH_4NO_3(g) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

A 300°C, se forman diferentes productos gaseosos y más calor:



$$2NH_4NO_3(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 4H_2O(g) + O_2(g)$$

Por cada gramo del compuesto que se descompone, se generan alrededor de 1.46 kilojoules de calor. Cuando se combina con un material combustible, como la gasolina, la energía liberada aumenta casi al triple. El nitrato de amonio también se puede mezclar con carbón, harina, azúcar, azufre, resinas y parafinas para formar un explosivo. El intenso calor que se genera por la explosión provoca la rápida expansión de los gases, lo que genera ondas que destruyen casi todo lo que encuentran a su paso.

Las leyes federales en Estados Unidos regulan la venta del nitrato de amonio con grado explosivo, que se encuentra en un 95% de todos los explosivos comerciales utilizados en la construcción de carreteras y en la minería. Sin embargo, la disponibilidad de grandes cantidades de nitrato de amonio y de otras sustancias que aumentan su poder explosivo hacen posible que cualquier persona con inclinaciones incendiarias pueda construir una bomba. Se calcula que la bomba que destruyó el edificio federal en la ciudad de Oklahoma contenía 4 000 libras de nitrato de amonio y gasolina y que fue activada mediante un pequeño dispositivo explosivo.

¿Cómo se puede evitar el uso del nitrato de amonio por los terroristas? Lo más lógico sería disminuir o neutralizar la capacidad del compuesto para actuar como explosivo, pero hasta la fecha no se ha encontrado la forma que no disminuya también su valor como fertilizante. Un método más pasivo es agregar al fertilizante un agente conocido como *marcador* que permitiría reforzar las leyes para determinar el origen de un nitrato de amonio explosivo. Numerosos países europeos prohíben la venta de nitrato de amonio sin marcadores, aunque el Congreso de Estados Unidos todavía no ha aceptado dicha ley.



Edificio Alfred P. Murrah después de la fatal explosión causada por una bomba de nitrato de amonio.



Bolsa de fertilizante de nitrato de amonio, etiquetada como explosivo.

y $Ca_5(PO_4)_3OH$. Los fosfatos también son componentes importantes de los materiales genéticos ácido desoxirribonucleico (ADN) y ácido ribonucleico (ARN).

21.5 Oxígeno y azufre

Oxígeno

El ciclo del oxígeno se estudió en la página 704.

El oxígeno es, con mucho, el elemento más abundante en la corteza terrestre, pues constituye casi el 46% de su masa. Además, la atmósfera contiene aproximadamente 21% en volumen de oxígeno molecular (23% en masa). Igual que el nitrógeno, el oxígeno existe en estado libre como una molécula diatómica (O_2). El oxígeno gaseoso se obtiene en el laboratorio por el calentamiento de clorato de potasio (véase la figura 5.15):



$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Por lo general la reacción se cataliza con dióxido de manganeso(IV), MnO_2. El oxígeno gaseoso puro se puede preparar por electrólisis del agua (página 794). En escala industrial, el oxígeno gaseoso se prepara por destilación fraccionada de aire licuado (página 850). El oxígeno gaseoso es incoloro e inodoro.

El oxígeno es una unidad fundamental de construcción de todas las biomoléculas: constituye casi una cuarta parte de todos los átomos de la materia viva. El oxígeno molecular es el oxidante esencial en la degradación metabólica de las moléculas de los alimentos. Sin él, un ser humano no podría sobrevivir más que unos cuantos minutos.

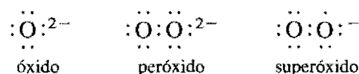
Propiedades del oxígeno diatómico

El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3. Cuando se habla de oxígeno molecular, por lo general se trata del O_2. El ozono, O_3, es menos estable que el O_2. La molécula de O_2 es paramagnética porque contiene dos electrones desapareados (véase la sección 10.7).

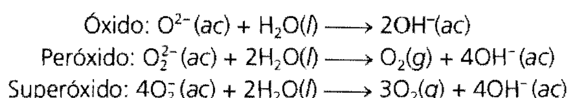
El oxígeno molecular es un agente oxidante fuerte y una de las sustancias más utilizadas en la industria. Se emplea principalmente en la industria del acero (véase la sección 20.2) y en el tratamiento de aguas negras. El oxígeno también se utiliza como agente blanqueador de la pulpa y del papel, en medicina para superar dificultades respiratorias, en los sopletes de oxiacetileno y como agente oxidante en muchas reacciones inorgánicas y orgánicas.

Óxidos, peróxidos y superóxidos

El oxígeno forma tres tipos de óxidos: el óxido normal (o simplemente óxido), que contiene el ion O^{2-}; el peróxido, que contiene el ion O_2^{2-} y el superóxido, que contiene el ion O_2^-.



Todos estos iones son bases fuertes de Brønsted y reaccionan con el agua como sigue:



$$\text{Óxido: } O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(ac)$$
$$\text{Peróxido: } O_2^{2-}(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4OH^-(ac)$$
$$\text{Superóxido: } 4O_2^-(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow 3O_2(g) + 4OH^-(ac)$$

Observe que la reacción del O^{2-} con el agua es una reacción de hidrólisis, pero las que implican los iones O_2^{2-} y O_2^- son procesos redox.

La naturaleza del enlace en los óxidos cambia a lo largo de cualquier periodo de la tabla periódica (véase la figura 15.8). Los óxidos de los elementos del lado izquierdo de la tabla periódica, como los de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, en general son sólidos iónicos que tienen altos puntos de fusión. Los óxidos de los metaloides y de los elementos metálicos hacia el centro de la tabla periódica también son sólidos, pero tienen mucho menor carácter iónico. Los óxidos de los no metales son compuestos covalentes que por lo general existen como líquidos o gases a temperatura ambiente. El carácter ácido de los óxidos aumenta de izquierda a derecha. Considere los óxidos de los elementos del tercer periodo:



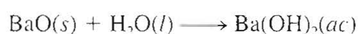
$$\underbrace{Na_2O \quad MgO}_{\text{básico}} \qquad \underbrace{Al_2O_3}_{\text{anfótero}} \qquad \underbrace{SiO_2 \quad P_4O_{10} \quad SO_3 \quad Cl_2O_7}_{\text{ácido}}$$

El carácter básico de los óxidos aumenta a medida que se desciende en un grupo particular. El MgO no reacciona con agua pero reacciona con los ácidos de la siguiente manera:



$$MgO(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

Por otra parte, el BaO, que es mucho más básico, se hidroliza para dar el hidróxido correspondiente:



$$BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac)$$

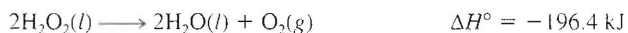
El peróxido más conocido es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Es un líquido viscoso incoloro (p.f. –0.9°C), que se prepara en el laboratorio por la reacción del ácido sulfúrico diluido frío con el peróxido de bario octahidratado:



$$BaO_2 \cdot 8H_2O(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(ac) + 8H_2O(l)$$

La estructura del peróxido de hidrógeno se ilustra en la figura 21.12. Al utilizar el método de RPECV se observa que los enlaces H—O y O—O forman un ángulo en torno a cada átomo de oxígeno, en una configuración semejante a la estructura del agua. La repulsión par libre-par enlazante es mayor en H_2O_2 que en H_2O, de modo que el ángulo HOO es sólo de 97° (en comparación con 104.5° para HOH en el H_2O). El peróxido de hidrógeno es una molécula polar (μ = 2.16 D).

El peróxido de hidrógeno se descompone con facilidad por calentamiento, por exposición a la luz solar o incluso por la presencia de partículas de polvo o de ciertos metales, incluyendo el hierro y el cobre:



$$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -196.4 \text{ kJ}$$

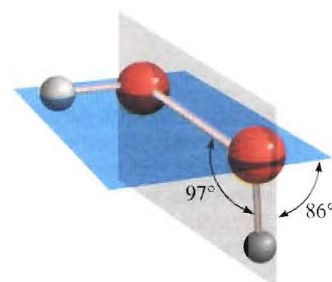
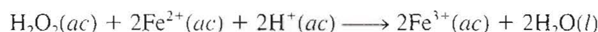


FIGURA 21.12 *Estructura del H_2O_2.*

Observe que ésta es una reacción de dismutación. El número de oxidación del oxígeno cambia de –1 a –2 y a 0.

El peróxido de hidrógeno es miscible con el agua en todas proporciones, debido a su capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno con el agua. Las disoluciones diluidas de peróxido de hidrógeno (3% en masa) que se consiguen en las farmacias, se utilizan como antisépticos suaves; disoluciones más concentradas de H_2O_2 se emplean como agentes blanqueadores de fibras textiles, pieles y cabello. El alto calor de descomposición del peróxido de hidrógeno le confiere utilidad como componente de los combustibles de las naves espaciales.

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante fuerte; puede oxidar los iones Fe^{2+} hasta iones Fe^{3+} en disoluciones ácidas:



$$H_2O_2(ac) + 2Fe^{2+}(ac) + 2H^+(ac) \longrightarrow 2Fe^{3+}(ac) + 2H_2O(l)$$

También oxida los iones SO_3^{2-} hasta iones SO_4^{2-}:



$$H_2O_2(ac) + SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

El peróxido de hidrógeno puede actuar también como agente reductor frente a sustancias que son agentes oxidantes más fuertes que él mismo. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno reduce el óxido de plata hasta plata metálica:



$$H_2O_2(ac) + Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag(g) + H_2O(l) + O_2(g)$$

y el permanganato, MnO_4^-, hasta manganeso(II) en disolución ácida:



$$5H_2O_2(ac) + 2MnO_4^-(ac) + 6H^+(ac) \longrightarrow 2Mn^{2+}(ac) + 5O_2(g) + 8H_2O(l)$$

Si se desea determinar la concentración del peróxido de hidrógeno, se puede llevar a cabo esta reacción como una valoración redox, utilizando una disolución patrón de permanganato.

Se conocen pocos superóxidos, es decir, compuestos que contienen el ion O_2^-. En general, sólo los metales alcalinos más reactivos (K, Rb y Cs) forman superóxidos.

Debe mencionarse el hecho de que tanto el ion peróxido como el ion superóxido son subproductos del metabolismo. Como estos iones son muy reactivos, pueden causar un gran daño en las células vivas. Por fortuna, el cuerpo humano está equipado con las enzimas catalasa, peroxidasa y superóxido dismutasa que convierten estas sustancias tóxicas en agua y oxígeno molecular.

Ozono



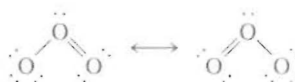
Ozono líquido.

El ozono es un gas bastante tóxico, azul pálido (p.e. −111.3°C). Su olor picante se hace evidente siempre que hay descargas eléctricas significativas (como en un tren subterráneo). El ozono se prepara a partir del oxígeno molecular, ya sea por medios fotoquímicos o al someter el O_2 a una descarga eléctrica (figura 21.13):



$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \qquad \Delta G^\circ = 326.8 \text{ kJ}$$

Debido a que la energía libre estándar de formación del ozono es una cantidad positiva grande [$\Delta G_f^\circ = (326.8/2)$ kJ/mol o 163.4 kJ/mol], el ozono es menos estable que el oxígeno molecular. La molécula de ozono tiene una estructura angular cuyo ángulo de enlace es 116.5°:



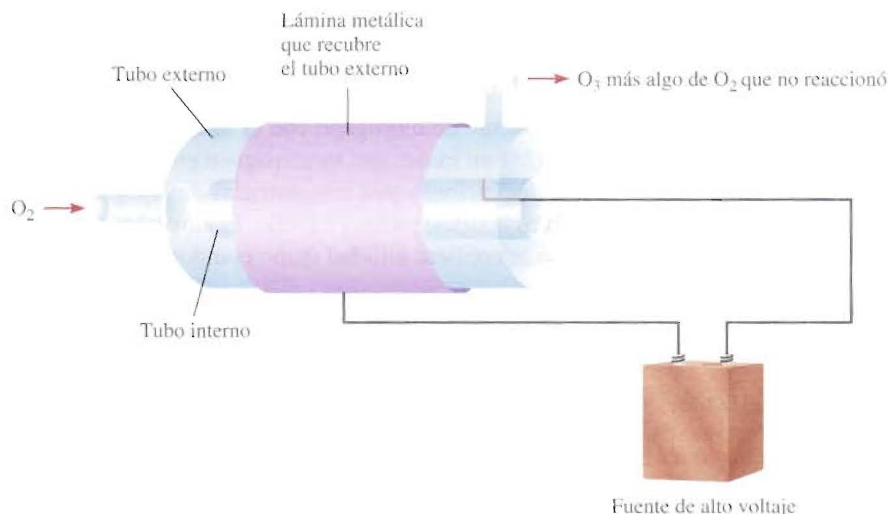


FIGURA 21.13 *Preparación de O_3 a partir de O_2, por descargas eléctricas. El exterior del tubo externo así como el interior del tubo interno están recubiertos con láminas metálicas que se conectan a una fuente de alto voltaje. (No se muestra la lámina metálica del tubo interno.) Durante la descarga eléctrica se pasa O_2 gaseoso a través del tubo. El O_3 gaseoso formado y algo de O_2 que no reaccionó, salen por el tubo que se localiza en el extremo superior derecho.*

El ozono se utiliza principalmente para purificar el agua potable, para desodorizar el aire y los gases de albañal, y para blanquear ceras, aceites y textiles.

El ozono es un agente oxidante muy poderoso, sólo el flúor molecular lo excede en poder oxidante (véase la tabla 19.1). Por ejemplo, el ozono es capaz de oxidar los sulfuros de muchos metales hasta los sulfatos correspondientes:



$$4O_3(g) + PbS(s) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4O_2(g)$$

El ozono oxida todos los metales comunes excepto el oro y el platino. De hecho, una prueba conveniente para el ozono se basa en su acción sobre el mercurio. Cuando el mercurio se expone al ozono, pierde su brillo metálico y se adhiere a los tubos de vidrio (en lugar de fluir libremente a través de ellos). Este comportamiento se atribuye al cambio en la tensión superficial provocado por la formación de óxido de mercurio(II):



$$O_3(g) + 3Hg(l) \longrightarrow 3HgO(s)$$

El efecto benéfico del ozono en la estratosfera y su acción indeseable en la formación del esmog se analizaron en el capítulo 17.



FIGURA 21.14 *Pirita (FeS_2), comúnmente llamada "el oro de los tontos" porque tiene la apariencia del oro.*

Azufre

A pesar de que el azufre no es un elemento muy abundante (constituye sólo alrededor del 0.06% en masa de la corteza terrestre), resulta muy accesible porque es común encontrarlo en la naturaleza en forma elemental. Las reservas más grandes de azufre que se conocen se encuentran en depósitos sedimentarios. Además, el azufre se presenta de manera abundante en el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y en diversos sulfuros minerales tales como la pirita (FeS_2) (figura 21.14). El azufre también está presente en el gas natural, como H_2S, SO_2 y otros compuestos de azufre.

El azufre se extrae de los depósitos subterráneos mediante el *proceso Frasch*,[1] que se representa en la figura 21.15. En este proceso, se bombea agua sobrecalentada (agua

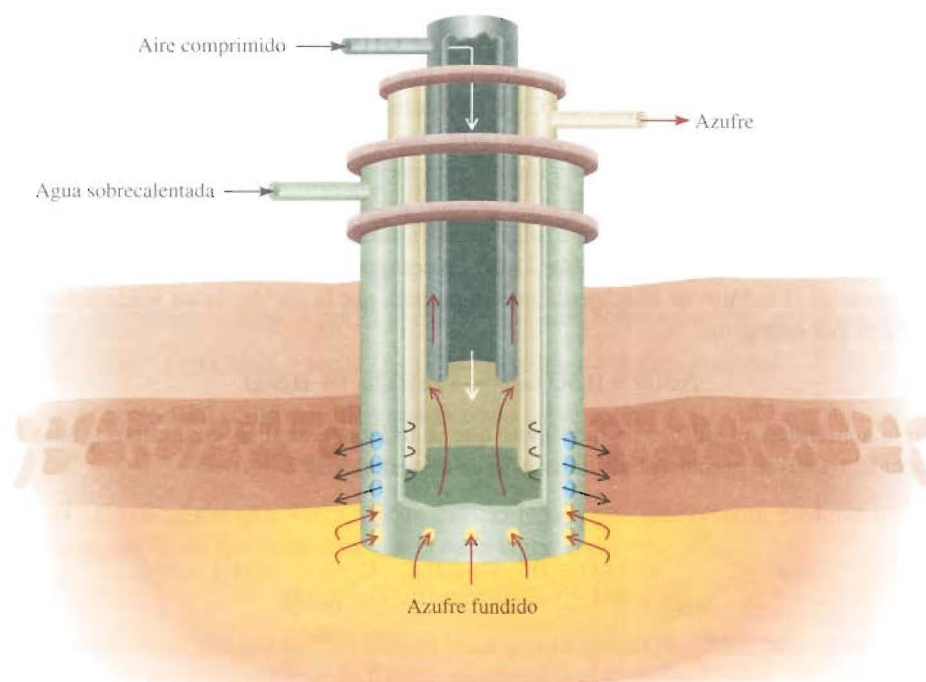


FIGURA 21.15 *El proceso Frasch. Se insertan tres tubos concéntricos en una perforación hecha en el depósito de azufre. Por el tubo exterior se inyecta agua sobrecalentada, lo que provoca la fusión del azufre. El aire comprimido provoca la expulsión del azufre a través del tubo intermedio.*

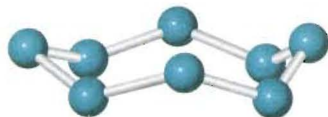
[1] Herman Frasch (1851-1914). Ingeniero químico alemán. Además de inventar el proceso para obtener azufre puro, Frasch también desarrolló métodos para la refinación del petróleo.



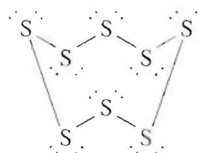
FIGURA 21.16 *Inyección de vapor de agua en el proceso Frasch.*

líquida calentada a 160°C aproximadamente, sometida a alta presión para evitar la ebullición) por el tubo externo para fundir el azufre (figura 21.16). A continuación, se inyecta aire comprimido por el tubo interno. El azufre líquido mezclado con el aire forma una emulsión que es menos densa que el agua y por tanto se eleva a la superficie al ser forzado por el tubo intermedio. El azufre producido de esta manera, que alcanza unos 10 millones de toneladas anuales, tiene una pureza aproximada de 99.5%.

Existen numerosas formas alotrópicas del azufre; las más importantes son la forma rómbica y la forma monoclínica. El azufre rómbico constituye la forma más estable termodinámicamente; tiene una estructura anular S_8, plegada:



S_8



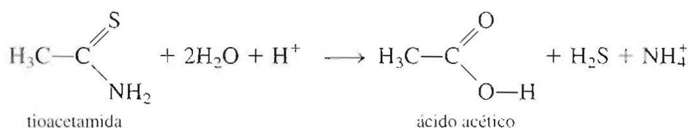
Es un sólido amarillo, insípido e inodoro (p.f. 112°C) (véase la figura 8.19), es insoluble en agua pero soluble en disulfuro de carbono. Por calentamiento se transforma poco a poco en azufre monoclínico (p.f. 119°C), el cual consta también de unidades S_8. Cuando el azufre líquido se calienta por encima de los 150°C, los anillos se rompen y el entrelazamiento de las cadenas de azufre produce un rápido incremento en la viscosidad del líquido. Un mayor calentamiento tiende a romper las cadenas y disminuye la viscosidad.

Al igual que el nitrógeno, el azufre muestra una amplia variedad de números de oxidación en sus compuestos (tabla 21.3). El compuesto hidrogenado del azufre más conocido es el sulfuro de hidrógeno, que se prepara por la acción de un ácido sobre un sulfuro, por ejemplo,

$$FeS(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow FeSO_4(ac) + H_2S(g)$$



En la actualidad, el sulfuro de hidrógeno que se utiliza en análisis cualitativo (véase la sección 16.10) se prepara por hidrólisis de la tioacetamida:



$$H_3C{-}C({=}S){-}NH_2 + 2H_2O + H^+ \longrightarrow H_3C{-}C({=}O){-}O{-}H + H_2S + NH_4^+$$

tioacetamida ácido acético

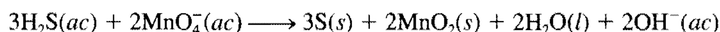
El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro (p.e. −60.2°C) que huele a huevos podridos. (En realidad el olor de los huevos podridos proviene del sulfuro de hidrógeno que se forma por la descomposición bacteriana de las proteínas que contienen azufre.) El sulfuro

Tabla 21.3 Compuestos comunes del azufre

Número de oxidación	Compuesto	Fórmula	Estructura
−2	Sulfuro de hidrógeno	H_2S	
0	Azufre*	S_8	
+1	Dicloruro de diazufre	S_2Cl_2	
+2	Dicloruro de azufre	SCl_2	
+4	Dióxido de azufre	SO_2	
+6	Trióxido de azufre	SO_3	

* *Se incluye aquí el elemento como referencia.*

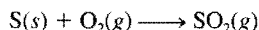
de hidrógeno es una sustancia con alto grado de toxicidad que, al igual que el cianuro de hidrógeno, ataca las enzimas respiratorias. Es un ácido diprótico muy débil (véase la tabla 15.5). En disolución básica, el H_2S es un agente reductor fuerte. Por ejemplo, se oxida con permanganato hasta azufre elemental:



$$3H_2S(ac) + 2MnO_4^-(ac) \longrightarrow 3S(s) + 2MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 2OH^-(ac)$$

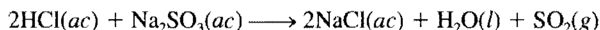
Óxidos de azufre

El azufre tiene dos óxidos importantes: el dióxido de azufre, SO_2, y el trióxido de azufre SO_3. El dióxido de azufre se forma cuando se quema el azufre en el aire:



$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

En el laboratorio se prepara por la acción de un ácido sobre un sulfito, por ejemplo,



$$2HCl(ac) + Na_2SO_3(ac) \longrightarrow 2NaCl(ac) + H_2O(l) + SO_2(g)$$

o por la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre cobre:



$$Cu(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow CuSO_4(ac) + 2H_2O(l) + SO_2(g)$$

El dióxido de azufre (p.e. −10°C) es un gas incoloro con un olor picante, bastante tóxico. Es un óxido ácido que reacciona con el agua como sigue:



$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$$

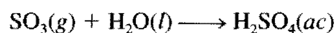
No hay evidencia de la formación del ácido sulfuroso, H_2SO_3, en agua.

El dióxido de azufre se oxida de manera lenta hasta trióxido de azufre, pero la velocidad de reacción se puede acelerar de forma considerable con un catalizador como el platino o el óxido de vanadio (véase la sección 13.6):



$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

El trióxido de azufre se disuelve en agua para formar ácido sulfúrico:

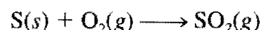


$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

La contribución del dióxido de azufre en la lluvia ácida se analizó en la página 719.

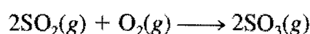
Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es la sustancia más importante de la industria química mundial. En escala industrial se prepara quemando, primero, el azufre en aire:

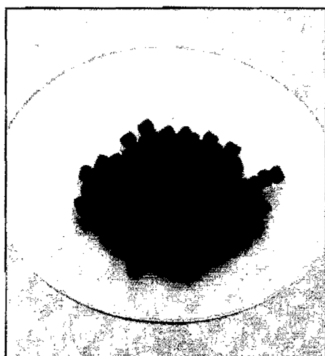


$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Después viene el paso clave de convertir el dióxido de azufre en trióxido de azufre:



$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$



Óxido de vanadio en alúmina (Al_2O_3).

El catalizador que se utiliza para el segundo paso es el óxido de vanadio(V) (V_2O_5). Como las moléculas de dióxido de azufre y de oxígeno reaccionan por contacto con la superficie del V_2O_5 sólido, el proceso se denomina *proceso por contacto.*

El ácido sulfúrico es un ácido diprótico (véase la tabla 15.5). Es un líquido incoloro, viscoso (p.f. 10.4°C). El ácido sulfúrico concentrado que se utiliza en el laboratorio contiene 98% en masa de H_2SO_4 (densidad: 1.84 g/cm^3), que corresponde a una concentración 18 *M*. La fuerza oxidante del ácido sulfúrico depende de su temperatura y de su concentración. Una disolución de ácido sulfúrico fría y diluida reacciona con los metales que se encuentran por encima del hidrógeno en la serie de actividad (véase la figura 4.15), liberando hidrógeno molecular mediante una reacción de desplazamiento:



$$Mg(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + H_2(g)$$

Ésta es una reacción típica de un metal activo con un ácido. La fuerza del ácido sulfúrico como agente oxidante se acentúa mucho cuando está caliente y concentrado. En tal disolución, en realidad, el agente oxidante es el ion sulfato más que el protón hidratado, $H^+(ac)$. Así, el cobre reacciona con el ácido sulfúrico concentrado de la siguiente forma:



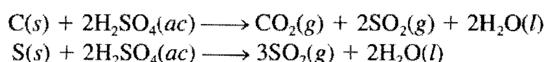
$$Cu(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow CuSO_4(ac) + SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Dependiendo de la naturaleza de los agentes reductores, el ion sulfato se puede reducir hasta azufre elemental o a ion sulfuro. Por ejemplo, la reducción de H_2SO_4 con HI produce H_2S y I_2:



$$8HI(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow H_2S(ac) + 4I_2(s) + 4H_2O(l)$$

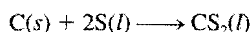
El ácido sulfúrico concentrado oxida los no metales. Por ejemplo, oxida el carbono hasta dióxido de carbono y el azufre a dióxido de azufre:



$$C(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$S(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow 3SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Otros compuestos de azufre

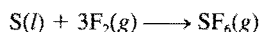
El disulfuro de carbono, un líquido incoloro, inflamable (p.e. 46°C), se forma por calentamiento de carbono y azufre a alta temperatura:



$$C(s) + 2S(l) \longrightarrow CS_2(l)$$

Es ligeramente soluble en agua. El disulfuro de carbono es un buen disolvente para el azufre, fósforo, yodo y otras sustancias no polares, como ceras y caucho.

Otro compuesto interesante del azufre es el hexafluoruro de azufre, SF_6, que se prepara por calentamiento de azufre en una atmósfera de flúor:



$$S(l) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$$

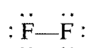
El hexafluoruro de azufre es un gas no tóxico, incoloro (p.e. –63.8°C). Es el más inerte de todos los compuestos de azufre; resiste aun el ataque de KOH fundido. La estructura y enlaces del SF_6 se analizaron en los capítulos 9 y 10 y su fenómeno crítico se describió en el capítulo 11 (véase la figura 11.37).

21.6 Los halógenos

Los halógenos, flúor, cloro, bromo y yodo, son no metales reactivos (véase la figura 8.20). En la tabla 21.4 se indican algunas de las propiedades de estos elementos. A pesar de que todos estos elementos son muy reactivos y tóxicos, la reactividad y el grado de toxicidad disminuyen desde el flúor hasta el yodo. La química del flúor difiere de la del resto de los halógenos de la siguiente forma:

Recuerde que, por lo general, el primer miembro de cada grupo difiere, en propiedades, del resto de los miembros del grupo (véase la página 310).

- El flúor es el más reactivo de todos los halógenos. La diferencia en reactividad entre el flúor y el cloro es mayor que entre el cloro y el bromo. En la tabla 21.4 se muestra que el enlace F—F es bastante más débil que el enlace Cl—Cl. La debilidad del enlace en el F_2 se explica en función de los pares electrónicos libres en los átomos de F:



  El pequeño tamaño de los átomos de F (véase la tabla 21.4) permite un mayor acercamiento de los tres pares electrónicos libres de cada átomo de F, lo que da como

Tabla 21.4 Propiedades de los halógenos

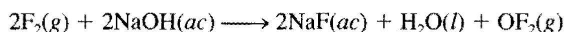
Propiedad	F	Cl	Br	I
Configuración electrónica de la capa de valencia	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Punto de fusión (°C)*	−223	−102	−7	114
Punto de ebullición (°C)*	−187	−35	59	183
Aspecto*	Gas amarillo pálido	Gas amarillo verdoso	Líquido café rojizo	Vapor violeta oscuro Sólidooscuro con apariencia metálica
Radio atómico (pm)	72	99	114	133
Radio iónico (pm)**	136	181	195	216
Energía de ionización (kJ/mol)	1 680	1 251	1 139	1 003
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5
Potencial estándar de reducción (V)*	2.87	1.36	1.07	0.53
Energía de enlace (kJ/mol)*	150.6	242.7	192.5	151.0

* *Estos valores y descripciones se aplican a las especies diatómicas X_2, donde X representa un átomo de halógeno. La semirreacción es $X_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2X^-(ac)$.*

** *Se refiere al anión X^-.*

resultado una mayor repulsión que la que se encuentra en el Cl_2, cuyos átomos son más grandes.

- El fluoruro de hidrógeno, HF, tiene un alto punto de ebullición (19.5°C) como resultado de los fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares, mientras que el resto de los halogenuros de hidrógeno tienen puntos de ebullición mucho menores (véase la figura 11.6).
- El ácido fluorhídrico es un ácido débil, mientras que los demás ácidos halhídricos (HCl, HBr y HI) son ácidos fuertes.
- El flúor reacciona con disoluciones frías de hidróxido de sodio para producir difluoruro de oxígeno, como sigue:



$$2F_2(g) + 2NaOH(ac) \longrightarrow 2NaF(ac) + H_2O(l) + OF_2(g)$$

Por otra parte, la misma reacción con cloro o con bromo, produce un halogenuro y un hipohalogenito:



$$X_2(g) + 2NaOH(ac) \longrightarrow NaX(ac) + NaXO(ac) + H_2O(l)$$

donde X representa Cl o Br. El yodo no reacciona en las mismas condiciones.

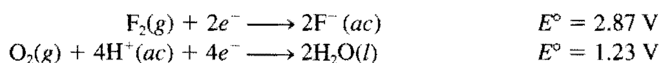
- El fluoruro de plata, AgF, es soluble. Los demás halogenuros de plata (AgCl, AgBr y AgI) son insolubles (véase la tabla 4.2).

El elemento astatinio también pertenece a la familia del grupo 7A. Sin embargo, todos sus isótopos son radiactivos; el isótopo más estable es el astatatinio-210, cuya vida media es de 8.3 horas. Por tanto es difícil y caro estudiar al astatinio en el laboratorio.

Los halógenos forman un gran número de compuestos. En el estado elemental forman moléculas diatómicas, X_2. En la naturaleza, sin embargo, debido a su alta reactividad, los halógenos siempre se encuentran combinados con otros elementos. El cloro, el bromo y el yodo se encuentran como halogenuros en el agua de mar, y el flúor se encuentra en los minerales fluorita (CaF_2) (véase la figura 20.17) y criolita (Na_3AlF_6).

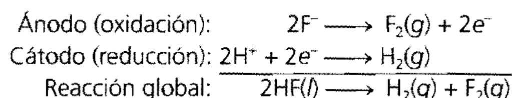
Preparación y propiedades generales de los halógenos

Como el flúor y el cloro son agentes oxidantes fuertes, deben prepararse por electrólisis y no por oxidación química de los iones fluoruro y cloruro. Sin embargo, la electrólisis no funciona con disoluciones acuosas de fluoruros porque el flúor es un agente oxidante más fuerte que el oxígeno. A partir de la tabla 19.1 se encuentra que:



$$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac) \qquad E° = 2.87\ V$$
$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1.23\ V$$

Si el F_2 se formara por electrólisis de una disolución acuosa de un fluoruro, inmediatamente oxidaría el agua hasta oxígeno. Por esta razón, el flúor se prepara por electrólisis del fluoruro de hidrógeno líquido, que contiene fluoruro de potasio, para aumentar su conductividad a 70°C aproximadamente (figura 21.17):



$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad 2F^- \longrightarrow F_2(g) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$
$$\text{Reacción global:} \quad 2HF(l) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g)$$

El cloro gaseoso, Cl_2, se prepara en la industria por electrólisis de NaCl fundido (véase la sección 19.8) o por el ***proceso cloro-álcali***, *la electrólisis de una disolución acuosa concentrada de NaCl* (llamada salmuera). (*Cloro* significa cloro y *álcali* representa un metal alcalino, como sodio.) Dos de las celdas comunes utilizadas en el proceso cloro-álcali son la celda de mercurio y la celda de diafragma. En ambas celdas la reacción global es



$$2NaCl(ac) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2NaOH(ac) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

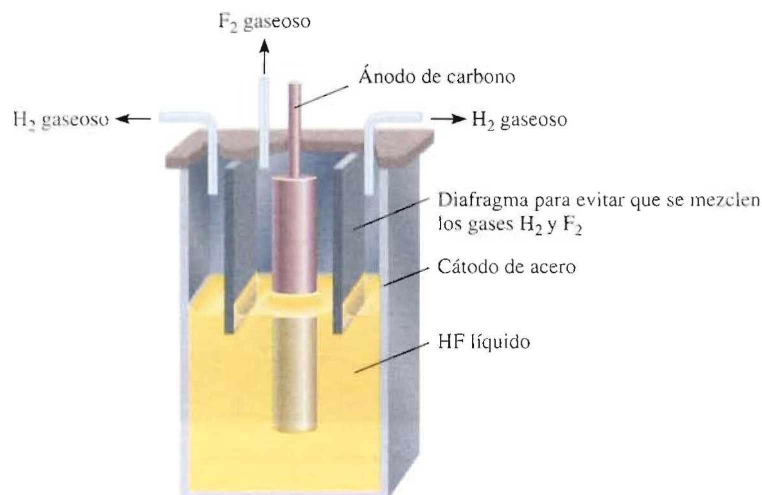
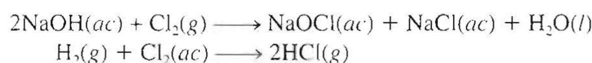


FIGURA 21.17 *Celda electrolítica para la preparación del flúor gaseoso. Observe que debido a que el H_2 y el F_2 forman una mezcla explosiva, estos gases deben mantenerse separados.*

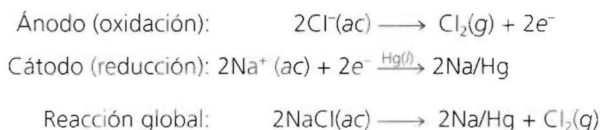
Como se ve, esta reacción produce dos subproductos útiles, NaOH y H_2. Las celdas están diseñadas para separar el cloro molecular de la disolución de hidróxido de sodio y del hidrógeno molecular, para evitar reacciones secundarias como



$$2NaOH(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow NaOCl(ac) + NaCl(ac) + H_2O(l)$$
$$H_2(g) + Cl_2(ac) \longrightarrow 2HCl(g)$$

Estas reacciones consumen los productos que se desea obtener y son peligrosas porque la mezcla de H_2 y Cl_2 es explosiva.

En la figura 21.18 se representa una celda de mercurio que se utiliza en el proceso cloro-álcali. El cátodo es un depósito de mercurio líquido que se coloca en el fondo de la celda, y el ánodo se hace con grafito o con titanio recubierto con platino. La salmuera se alimenta de manera continua a la celda, como se muestra en el diagrama. Las reacciones en los electrodos son:



$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad 2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2Na^+(ac) + 2e^- \xrightarrow{Hg(l)} 2Na/Hg$$
$$\text{Reacción global:} \quad 2NaCl(ac) \longrightarrow 2Na/Hg + Cl_2(g)$$

donde Na/Hg denota la formación de amalgama de sodio. El cloro gaseoso generado de esta manera es muy puro. La amalgama de sodio no reacciona con la disolución de salmuera, pero cuando se trata fuera de la celda con agua pura, se descompone como sigue:



$$2Na/Hg + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g) + 2Hg(l)$$

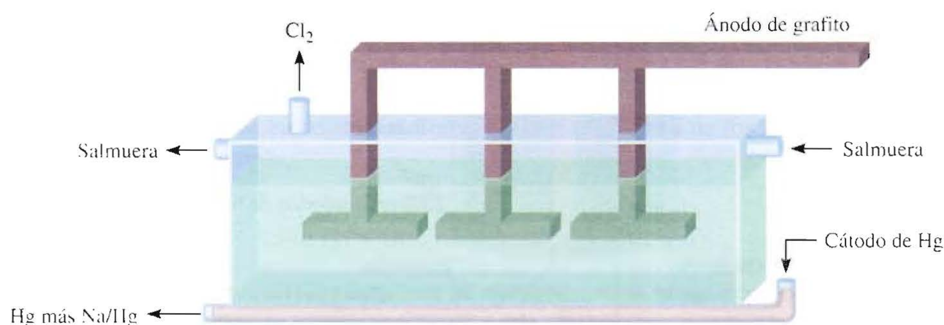


FIGURA 21.18 *Celda de mercurio utilizada en el proceso cloro-álcali. El cátodo contiene mercurio. La amalgama de sodio y mercurio se trata con agua, fuera de la celda, para producir hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso.*

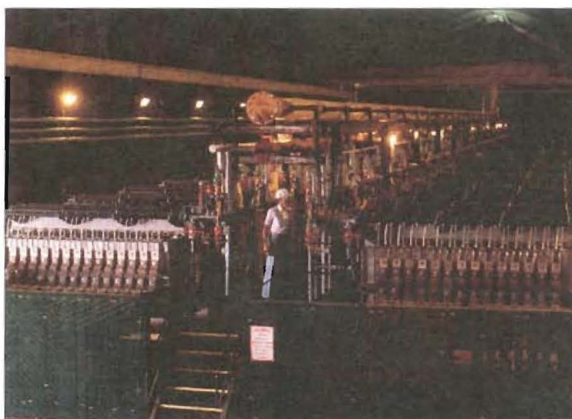


FIGURA 21.19 *Manufactura industrial de cloro gaseoso.*

los subproductos son hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso. Aunque el mercurio se recicla en la celda para volver a utilizarlo, siempre se descarga algo al ambiente en las disoluciones de desecho, cuyo resultado es la contaminación por mercurio. Ésta es la mayor limitación en el uso de la celda de mercurio. En la figura 21.19 se observa un aspecto de la manufactura industrial del cloro gaseoso.

En la figura 21.20 se muestran las reacciones de media celda en una celda de diafragma. El diafragma de asbesto es permeable a los iones pero no a los gases cloro e hidrógeno, de modo que impide la mezcla de los gases. Durante la electrólisis se aplica una presión positiva del lado del compartimiento del ánodo para impedir la migración de los iones OH^- desde el compartimiento del cátodo. A intevalos se agrega salmuera fresca a la celda y se drena la disolución de hidróxido de sodio, como se indica. La celda de diafragma no presenta problemas de contaminación. Su desventaja principal es que la disolución de hidróxido de sodio se contamina con el cloruro de sodio que no reaccionó.

En la tabla 19.1 puede verse que la fuerza oxidante disminuye del Cl_2 al Br_2 y al I_2.

En la sección 4.4 se analizó la preparación de bromo y de yodo moleculares a partir del agua de mar, por oxidación con cloro. En el laboratorio, el cloro, el bromo y el yodo se pueden preparar por calentamiento de sus halogenuros alcalinos (NaCl, KBr o KI) en ácido sulfúrico concentrado, en presencia de óxido de manganeso(IV). Una reacción representativa es



$$MnO_2(s) + 2H_2SO_4(ac) + 2NaCl(ac) \longrightarrow MnSO_4(ac) + Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l) + Cl_2(g)$$

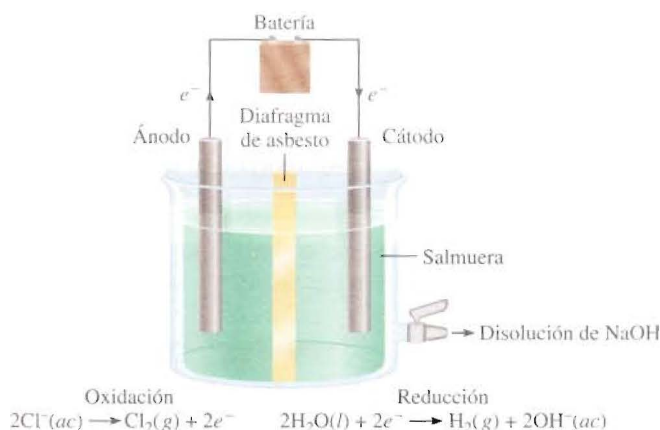


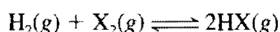
FIGURA 21.20 *Celda de diafragma utilizada en el proceso cloro-álcali.*

Compuestos de los halógenos

La mayoría de los halogenuros pueden clasificarse en dos categorías. Los fluoruros y cloruros de muchos elementos metálicos, en especial los que pertenecen a las familias de los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos (excepto el berilio), son compuestos iónicos. La mayor parte de los halogenuros de los no metales, como azufre y fósforo, son compuestos covalentes. Como se muestra en la figura 4.10, los números de oxidación de los halógenos varían desde −1 hasta +7. La única excepción es el flúor. Como el flúor es el elemento más electronegativo, sólo tiene dos números de oxidación, 0 (como en F_2) y −1, en sus compuestos.

Los halogenuros de hidrógeno

Los halogenuros de hidrógeno, una importante clase de compuestos halogenados, se forman por la combinación directa de los elementos:



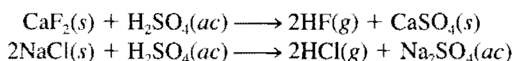
$$H_2(g) + X_2(g) \rightleftharpoons 2HX(g)$$

donde X denota un átomo de halógeno. Estas reacciones (en especial las que implican al F_2 y al Cl_2) pueden ocurrir con violencia explosiva. El cloruro de hidrógeno se prepara en forma industrial como subproducto en la manufactura de hidrocarburos clorados:



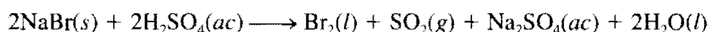
$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g)$$

En el laboratorio, el fluoruro de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno se preparan mediante la reacción de los halogenuros metálicos con ácido sulfúrico concentrado:



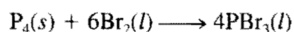
$$CaF_2(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2HF(g) + CaSO_4(s)$$
$$2NaCl(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2HCl(g) + Na_2SO_4(ac)$$

El bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno no se pueden preparar de esta manera porque se oxidan a bromo y yodo elemental. Por ejemplo, la reacción entre NaBr y H_2SO_4 es:



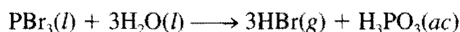
$$2NaBr(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l)$$

En vez de esto, el bromuro de hidrógeno se prepara haciendo reaccionar primero el bromo con fósforo para formar tribromuro de fósforo:



$$P_4(s) + 6Br_2(l) \longrightarrow 4PBr_3(l)$$

A continuación, el PBr_3 se trata con agua para producir el HBr:



$$PBr_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3HBr(g) + H_3PO_3(ac)$$

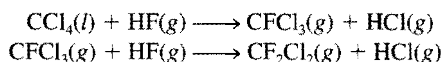
El yoduro de hidrógeno se prepara de una manera semejante.

La alta reactividad del HF se demuestra por el hecho de que ataca la sílice y los silicatos:



$$6HF(ac) + SiO_2(g) \longrightarrow H_2SiF_6(ac) + 2H_2O(l)$$

Esta propiedad confiere al HF utilidad para marcar el vidrio y por esta razón el fluoruro de hidrógeno debe guardarse en recipientes de plástico o de metales inertes (por ejemplo, Pt). El fluoruro de hidrógeno se utiliza en la manufactura de los freones (véase el capítulo 17), por ejemplo,



$$CCl_4(l) + HF(g) \longrightarrow CFCl_3(g) + HCl(g)$$
$$CFCl_3(g) + HF(g) \longrightarrow CF_2Cl_2(g) + HCl(g)$$

También es importante en la producción de aluminio (véase la sección 20.7). El cloruro de hidrógeno se utiliza en la preparación de ácido clorhídrico, cloruros inorgánicos y en

varios procesos metalúrgicos. El bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno no tienen usos industriales importantes.

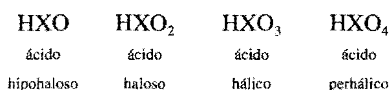
Las disoluciones acuosas de los halogenuros de hidrógeno son ácidas. La fuerza de los ácidos aumenta como sigue:



$$HF \ll HCl < HBr < HI$$

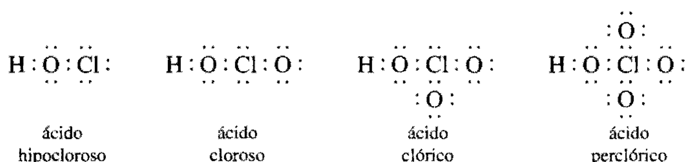
Oxiácidos de los halógenos

Los halógenos también forman una serie de oxiácidos con las siguientes fórmulas generales:



HXO	HXO_2	HXO_3	HXO_4
ácido hipohaloso	ácido haloso	ácido hálico	ácido perhálico

El ácido cloroso, $HClO_2$, es el único ácido haloso conocido. Todos los halógenos, excepto el flúor, forman ácidos hálico y perhálico. Las estructuras de Lewis de los oxiácidos del cloro son:



Para un determinado halógeno, la fuerza del ácido disminuye desde el ácido perhálico hasta el ácido hipohaloso; la explicación de esta tendencia se analizó en la sección 15.9.

En la tabla 21.5 se presenta un listado con algunos de los compuestos de los halógenos. Observe que el ácido peryódico, HIO_4, no aparece debido a que no es posible aislarlo en forma pura. Con frecuencia se utiliza la fórmula H_5IO_6 para representar al ácido peryódico.

Usos de los halógenos

Flúor

Los halógenos y sus compuestos tienen muchas aplicaciones en la industria, en el cuidado de la salud y en otras áreas. Una es la fluoración, la práctica de agregar pequeñas cantidades de fluoruros (aproximadamente 1 ppm en masa) tales como NaF al agua potable para reducir las caries dentales.

Tabla 21.5 Compuestos comunes de los halógenos*

Compuesto	F	Cl	Br	I
Halogenuro de hidrógeno	HF (−1)	HCl (−1)	HBr (−1)	HI (−1)
Óxidos	OF_2 (−1)	Cl_2O (+1)	Br_2O (+1)	I_2O_5 (+5)
		ClO_2 (+4)	BrO_2 (+4)	
		Cl_2O_7 (+7)		
Oxiácidos	HFO (−1)	HClO (+1)	HBrO (+1)	HIO (+1)
		$HClO_2$ (+3)		
		$HClO_3$ (+5)	$HBrO_3$ (+5)	HIO_3 (+5)
		$HClO_4$ (+7)	$HBrO_4$ (+7)	H_5IO_6 (+7)

* *El número entre paréntesis indica el número de oxidación del halógeno.*

Uno de los fluoruros inorgánicos más importantes es el hexafluoruro de uranio, UF_6, que es esencial en el proceso de difusión gaseosa para la separación de los isótopos de uranio (U-235 y U-238). En la industria, el flúor se utiliza para producir politetrafluoroetileno, un polímero mejor conocido como teflón:



$$\text{+}CF_2\text{—}CF_2\text{+}_n$$

donde n es un número grande. El teflón se utiliza en aislantes eléctricos, plásticos de alta temperatura y utensilios de cocina, entre otros.

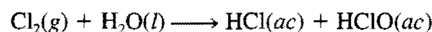
Cloro

El cloro desempeña una función biológica importante en el cuerpo humano, porque el ion cloruro es el anión principal en los fluidos intra y extracelulares. El cloro se utiliza de manera amplia en la industria como agente blanqueador de papeles y textiles. El blanqueador ordinario que se emplea en el lavado doméstico contiene el ingrediente activo hipoclorito de sodio (aproximadamente 5% en masa), que se prepara por la reacción del cloro gaseoso con una disolución fría de hidróxido de sodio:



$$Cl_2(g) + 2NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + NaClO(ac) + H_2O(l)$$

El cloro también se utiliza para purificar agua y desinfectar albercas. Cuando el cloro se disuelve en agua, se produce la siguiente reacción:



$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(ac) + HClO(ac)$$

Se cree que los iones ClO^- destruyen las bacterias por oxidación de compuestos que son vitales para ellas.

Los metanos clorados, como el tetracloruro de carbono y el cloroformo, son útiles como disolventes orgánicos. Se utilizan grandes cantidades de cloro para producir insecticidas, como el DDT. Sin embargo, en vista del daño que provocan al ambiente, el empleo de muchos de estos compuestos está totalmente prohibido o muy restringido en algunos países como Estados Unidos. El cloro también se utiliza para producir polímeros, como el policloruro de vinilo.

Bromo

Hasta ahora se conoce que los compuestos de bromo sólo se encuentran en forma natural en algunos organismos marinos. El agua de mar contiene aproximadamente 1×10^{-3} M de iones Br^-, por lo cual es la principal fuente de bromo. El bromo se utiliza para preparar dibromuro de etileno ($BrCH_2CH_2Br$), que se emplea como insecticida y como depurador de plomo (es decir, para combinarse con el plomo) en la gasolina para evitar que éste se acumule en los motores. Estudios recientes han demostrado que el dibromuro de etileno es un carcinógeno muy potente.

El bromo se combina en forma directa con la plata para formar bromuro de plata (AgBr), que se utiliza en las películas fotográficas.

Yodo

El yodo no se utiliza tanto como los otros halógenos. Una disolución alcohólica de yodo al 50% (en masa) se conoce como *tintura de yodo* y se utiliza en medicina como antiséptico. El yodo es un constituyente esencial de la tiroxina, la hormona de la tiroides:

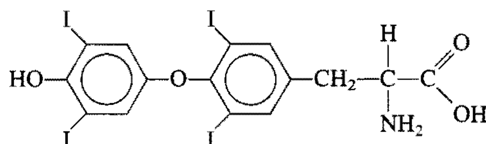




FIGURA 21.21 *Siembra de nubes, utilizando partículas de AgI.*

La deficiencia de yodo en la dieta puede provocar un agrandamiento de la glándula tiroides (conocido como bocio). La sal de mesa yodada que se vende, por lo general, contiene 0.01% de KI o NaI, que es más que suficiente para satisfacer el requerimiento de 1 mg de yodo por semana para la formación de tiroxina en el cuerpo humano.

Un compuesto de yodo que merece mención es el yoduro de plata, AgI. Es un sólido amarillo pálido que se oscurece cuando se expone a la luz. En este aspecto es semejante al bromuro de plata. El yoduro de plata se utiliza en la siembra de nubes, un proceso para inducir la lluvia en pequeña escala (figura 21.21). La ventaja de utilizar el yoduro de plata es que se puede formar un enorme número de núcleos (es decir, pequeñas partículas de yoduro de plata sobre las que se forman cristales de hielo). Se producen alrededor de 10^{15} núcleos a partir de 1 g de AgI mediante la evaporación de una disolución de yoduro de plata en acetona en una flama caliente. Después los núcleos se dispersan en las nubes desde un aeroplano.

Resumen de hechos y conceptos

1. Los átomos de hidrógeno contienen un protón y un electrón. Son los átomos más sencillos. El hidrógeno se combina con muchos metales y no metales para formar hidruros; algunos hidruros son iónicos y otros son covalentes.
2. Hay tres isótopos del hidrógeno: ^1_1H, ^2_1H (deuterio) y ^3_1H (tritio). El agua pesada contiene deuterio.
3. Los compuestos inorgánicos importantes del carbono son los carburos; los cianuros, la mayoría de los cuales son extremadamente tóxicos; el monóxido de carbono, también tóxico y uno de los principales contaminantes del aire; los carbonatos y bicarbonatos y el dióxido de carbono, un producto final del metabolismo y un componente del ciclo del carbono.
4. El nitrógeno elemental, N_2, tiene un triple enlace y es muy estable. Los compuestos en los cuales el nitrógeno tiene números de oxidación desde −3 hasta +5 se forman entre átomos de nitrógeno e hidrógeno o átomos de oxígeno. El amoniaco, NH_3, se utiliza mucho como fertilizante.
5. El fósforo blanco, P_4, es sumamente tóxico, muy reactivo e inflamable; el fósforo rojo polimérico, $(P_4)_n$, es más estable. El fósforo forma óxidos y halogenuros, con números de oxidación de +3 y +5; también forma varios oxiácidos. Los fosfatos son los compuestos más importantes del fósforo.
6. El oxígeno elemental, O_2, es paramagnético y contiene dos electrones desapareados. El oxígeno forma ozono (O_3), óxidos (O^{2-}), peróxidos (O_2^{2-}) y superóxidos (O_2^-). El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre y es esencial para la vida en la Tierra.
7. El azufre se extrae de la corteza terrestre, mediante el proceso Frasch, como un líquido fundido. El azufre existe en numerosas formas alotrópicas y tiene varios números de oxidación en sus compuestos.

8. El ácido sulfúrico es la piedra angular de la industria química. Se produce a partir del azufre, a través del dióxido de azufre y del trióxido de azufre, mediante el proceso de contacto.
9. Los halógenos son elementos tóxicos y reactivos que se encuentran sólo en compuestos con otros elementos. El flúor y el cloro son agentes oxidantes fuertes y se preparan por electrólisis.
10. La reactividad, toxicidad y capacidad oxidante de los halógenos disminuyen desde el flúor hacia el yodo. Todos los halógenos forman ácidos binarios (HX) y un conjunto de oxiácidos.

Palabras clave

Carburo, p. 847
Catenación, p. 847
Cianuro, p. 847
Hidrogenación, p. 844
Proceso cloro-álcali, p. 866

Preguntas y problemas

Propiedades generales de los no metales

Preguntas de repaso

21.1 Sin consultar la figura 21.1, determine si cada uno de los siguientes elementos son metales, metaloides o no metales: *a*) Cs, *b*) Ge, *c*) I, *d*) Kr, *e*) W, *f*) Ga, *g*) Te, *h*) Bi.

21.2 Elabore un listado con dos propiedades químicas y dos propiedades físicas que distingan un metal de un no metal.

21.3 Haga un listado de propiedades físicas y químicas del cloro (Cl_2) y del magnesio. Comente sus diferencias relacionadas con el hecho de que uno es un metal y el otro es un no metal.

21.4 Por lo general el carbono se clasifica como un no metal. Sin embargo, el grafito que se utiliza en los lápices de "plomo" conduce la electricidad. Observe un lápiz y describa dos propiedades no metálicas del grafito.

Hidrógeno

Preguntas de repaso

21.5 Explique por qué el hidrógeno tiene una posición única en la tabla periódica.

21.6 Describa dos preparaciones de laboratorio y dos preparaciones industriales del hidrógeno.

21.7 El hidrógeno muestra tres tipos de enlace en sus compuestos. Describa cada uno con un ejemplo.

21.8 ¿Qué son los hidruros intersticiales?

21.9 Dé el nombre de *a*) un hidruro iónico y *b*) un hidruro covalente. Para cada caso, describa su preparación y muestre la estructura del compuesto.

21.10 Describa el significado de "la economía del hidrógeno".

Problemas

21.11 Los elementos 17 y 20 forman compuestos con el hidrógeno. Escriba las fórmulas de dichos compuestos y compare su comportamiento químico en el agua.

21.12 Dé un ejemplo del hidrógeno como *a*) agente oxidante y *b*) agente reductor.

21.13 Compare las propiedades físicas y químicas de los hidruros de cada uno de los siguientes elementos: Na, Ca, C, N, O, Cl.

21.14 Sugiera un método físico que permita separar los gases hidrógeno y neón.

21.15 Escriba una ecuación balanceada para mostrar la reacción entre CaH_2 y H_2O. ¿Cuántos gramos de CaH_2 se necesitan para producir 26.4 L de H_2 gaseoso a 20°C y 746 mmHg?

21.16 ¿Cuántos kilogramos de agua deben procesarse para obtener 2.0 L de D_2 a 25°C y 0.90 atm de presión? Suponga que la abundancia del deuterio es 0.015% y que la recuperación es del 80%.

21.17 Prediga el resultado de las siguientes reacciones:
a) $CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow$
b) $Na_2O(s) + H_2(g) \longrightarrow$

21.18 Utilizando H_2 como materia prima, describa cómo se prepararía *a*) HCl, *b*) NH_3, *c*) LiOH.

Carbono

Preguntas de repaso

21.19 Dé un ejemplo de un carburo y de un cianuro.

21.20 ¿Cómo se utilizan los iones cianuro en metalurgia?

21.21 Analice brevemente la preparación y las propiedades del monóxido de carbono y del dióxido de carbono.

21.22 ¿Qué es el carbón?

21.23 Explique lo que significa la gasificación del carbón.

21.24 Describa dos diferencias químicas entre el CO y el CO_2.

Problemas

21.25 Describa la reacción entre el CO_2 y el OH^- en términos del modelo de una reacción ácido-base de Lewis, como se muestra en la página 637.

21.26 Dibuje una estructura de Lewis para el ion C_2^{2-}.

21.27 Balancee las siguientes ecuaciones:
a) $Be_2C(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
b) $CaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

21.28 A diferencia del $CaCO_3$, el Na_2CO_3 no produce CO_2 cuando se calienta. Por otra parte, el $NaHCO_3$ experimenta descomposición térmica para producir CO_2 y Na_2CO_3. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) ¿Cómo se comprobaría el desprendimiento de CO_2? [*Sugerencia*: trate el gas con lechada de cal, una disolución acuosa de $Ca(OH)_2$.]

21.29 Dos disoluciones están marcadas como A y B. La disolución A contiene Na_2CO_3 y la disolución B contiene $NaHCO_3$. Describa cómo se podría distinguir entre las dos disoluciones si se contara con una disolución de $MgCl_2$. (*Sugerencia*: es necesario conocer las solubilidades del $MgCO_3$ y del $MgHCO_3$.)

21.30 El cloruro de magnesio se disuelve en una disolución que contiene bicarbonato de sodio. Al calentarlo, se forma un precipitado blanco. Explique la causa de la precipitación.

21.31 La adición de unas cuantas gotas de una disolución concentrada de amoniaco a una disolución de bicarbonato de calcio produce un precipitado blanco. Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

21.32 El hidróxido de sodio es higroscópico, es decir, absorbe humedad cuando se expone a la atmósfera. Una estudiante colocó una lenteja de NaOH sobre un vidrio de reloj. Unos días después observó que la lenteja estaba cubierta por un sólido blanco. ¿Cuál es la identidad de este sólido? (*Sugerencia*: el aire contiene CO_2.)

21.33 Un trozo de cinta de magnesio calentado al rojo continúa ardiendo en una atmósfera de CO_2 a pesar de que el CO_2 no es un comburente. Explique esto.

21.34 ¿El monóxido de carbono es isoelectrónico del nitrógeno(N_2)?

Nitrógeno y fósforo

Preguntas de repaso

21.35 Describa una preparación de laboratorio y una preparación industrial del nitrógeno gaseoso.

21.36 ¿Qué significa fijación del nitrógeno? Describa un proceso de fijación de nitrógeno en escala industrial.

21.37 Describa una preparación industrial del fósforo.

21.38 ¿Por qué es inestable la molécula de P_4?

Problemas

21.39 Se puede obtener nitrógeno *a*) pasando amoniaco sobre óxido de cobre(II) calentado al rojo y *b*) calentando dicromato de amonio [uno de los productos es óxido de cromo(III)]. Escriba una ecuación balanceada para cada preparación.

21.40 Escriba ecuaciones balanceadas para la preparación de nitrito de sodio *a*) calentando nitrato de sodio y *b*) calentando nitrato de sodio con carbono.

21.41 El amiduro de sodio ($NaNH_2$) reacciona con agua para producir hidróxido de sodio y amoniaco. Describa esto como una reacción ácido-base de Brønsted.

21.42 Escriba una ecuación balanceada para la formación de urea, $(NH_2)_2CO$, a partir de dióxido de carbono y amoniaco. ¿La reacción deberá llevarse a cabo a alta o baja presión para aumentar el rendimiento?

21.43 Algunos granjeros piensan que los relámpagos ayudan a lograr mejores cosechas. ¿Cuál es la base científica de esta creencia?

21.44 A 620 K la densidad de vapor del cloruro de amonio, con relación a la del hidrógeno (H_2) en las mismas condiciones de temperatura y presión es 14.5, a pesar de que, de acuerdo con la masa de su fórmula, debería tener una densidad de vapor de 26.8. ¿Cómo se explica esta discrepancia?

21.45 Explique, dando un ejemplo en cada caso, por qué el ácido nitroso puede actuar como agente oxidante y como agente reductor.

21.46 Explique por qué se puede reducir el ácido nítrico pero no se puede oxidar.

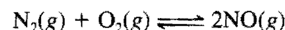
21.47 Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los siguientes procesos: *a*) Al calentar el nitrato de amonio se produce óxido nitroso. *b*) El calentamiento del nitrato de potasio produce nitrito de potasio y oxígeno gaseoso. *c*) Al calentar el nitrato de plomo se produce óxido de plomo(II), dióxido de nitrógeno (NO_2) y oxígeno gaseoso.

21.48 Explique por qué, en condiciones normales, la reacción del zinc con ácido nítrico no produce hidrógeno.

21.49 Se puede producir nitrito de potasio al calentar una mezcla de nitrato de potasio y carbono. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. Calcule el rendimiento teórico de KNO_2 producido al calentar 57.0 g de KNO_3 con un exceso de carbono.

21.50 Prediga la geometría del óxido nitroso, N_2O, utilizando el método RPECV y dibuje las estructuras de resonancia para la molécula. (*Sugerencia*: el acomodo de los átomos es NNO.)

21.51 Considere la reacción



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Dado que $\Delta G°$ para la reacción a 298 K es 173.4 kJ, calcule *a*) la energía libre estándar de formación del NO, *b*) K_P de la reacción y *c*) K_c de la reacción.

21.52 A partir de los datos del apéndice 3, calcule $\Delta H°$ para la síntesis de NO (que es el primer paso en la manufactura del ácido nítrico) a 25°C:



$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$

21.53 Explique por qué dos átomos de N pueden formar un doble o un triple enlace, mientras que dos átomos de P sólo pueden formar un enlace sencillo.

21.54 Cuando se disuelven 1.645 g de fósforo blanco en 75.5 g de CS_2, la disolución hierve a 46.709°C, mientras que el CS_2 puro hierve a 46.300°C. La constante de elevación molal del punto de ebullición para el CS_2 es 2.34°C/*m*. Calcule la masa molar del fósforo blanco y dé su fórmula molecular.

21.55 Muestre cómo prepararía ácido fosfórico, a partir de fósforo elemental, P_4.

21.56 El pentóxido de dinitrógeno es un producto de la reacción entre P_4O_{10} y HNO_3. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. Calcule el rendimiento teórico de N_2O_5 si 79.4 g de P_4O_{10} reaccionan con un exceso de HNO_3. (*Sugerencia*: uno de los productos es HPO_3.)

21.57 Explique por qué *a*) el NH_3 es más básico que el PH_3, *b*) el NH_3 tiene mayor punto de ebullición que el PH_3, *c*) el PCl_5 sí existe pero no el NCl_5, *d*) el N_2 es más inerte que el P_4.

21.58 ¿Cuál es la hibridación del fósforo en el ion fosfonio, PH_4^+?

Oxígeno y azufre

Preguntas de repaso

21.59 Describa una preparación industrial y una preparación en laboratorio del O_2.

21.60 Mencione los diferentes tipos de óxidos que existen y dé dos ejemplos de cada uno.

21.61 El peróxido de hidrógeno se puede preparar al tratar el peróxido de bario con ácido sulfúrico. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

21.62 Describa el proceso Frasch para la obtención de azufre.

21.63 Describa el proceso de contacto para la producción de ácido sulfúrico.

21.64 ¿Cómo se genera el sulfuro de hidrógeno en el laboratorio?

Problemas

21.65 Dibuje los diagramas energéticos de los orbitales moleculares de O_2, O_2^- y O_2^{2-}.

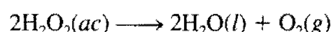
21.66 Uno de los pasos implicados en la disminución del ozono en la estratosfera por el óxido nítrico se representa como



$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

A partir de los datos del apéndice 3, calcule $\Delta G°$, K_P y K_c para la reacción a 25°C.

21.67 El peróxido de hidrógeno es inestable y se descompone rápidamente:



$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Esta reacción se acelera con la luz, el calor o con un catalizador. *a*) Explique por qué el peróxido de hidrógeno que se vende en las farmacias está en envases oscuros. *b*) Las concentraciones de las disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno por lo general se expresan en porcentaje en masa. ¿Cuántos litros de oxígeno gaseoso se pueden producir a TPE por la descomposición de 15.0 g de una disolución de peróxido de hidrógeno al 7.50%?

21.68 ¿Cuáles son los números de oxidación del O y el F en el HFO?

21.69 El oxígeno forma un doble enlace en el O_2, pero el azufre forma enlaces sencillos en el S_8. Explique.

21.70 En Estados Unidos se produjeron 48 millones de toneladas de ácido sulfúrico en 1998. Calcule la cantidad de azufre (en gramos y en moles) que se utilizó para producir dicha cantidad de ácido sulfúrico.

21.71 El ácido sulfúrico es un agente deshidratante. Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones entre el ácido sulfúrico y las siguientes sustancias: *a*) HCOOH, *b*) H_3PO_4, *c*) HNO_3, *d*) $HClO_3$. (*Sugerencia*: el ácido sulfúrico no se descompone por la acción deshidratante.)

21.72 Calcule la cantidad de $CaCO_3$ (en gramos) que se requiere para reaccionar con 50.6 g de SO_2 que se producen en una planta de energía.

21.73 El SF_6 sí existe, sin embargo el OF_6 no existe. Explique.

21.74 Explique por qué no se pueden preparar SCl_6, SBr_6 y SI_6.

21.75 Compare las propiedades físicas y químicas de H_2O y H_2S.

21.76 Es posible eliminar el mal olor del agua que contiene sulfuro de hidrógeno mediante la acción del cloro. La reacción es



$$H_2S(ac) + Cl_2(ac) \longrightarrow 2HCl(ac) + S(s)$$

Si el contenido de sulfuro de hidrógeno del agua contaminada es de 22 ppm en masa, calcule la cantidad de Cl_2 (en gramos) que se necesita para eliminar todo el H_2S de 2.0×10^2 galones de agua. (1 galón = 3.785 L.)

21.77 Describa dos reacciones en las que el ácido sulfúrico actúe como agente oxidante.

21.78 El ácido sulfúrico concentrado reacciona con yoduro de sodio para producir yodo molecular, sulfuro de hidrógeno y sulfato ácido de sodio. Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

Los halógenos

Preguntas de repaso

21.79 Describa un método industrial para la preparación de cada uno de los halógenos.

21.80 Mencione los principales usos de los halógenos.

Problemas

21.81 Hay varias formas de preparar los cloruros metálicos: *a*) combinación directa del metal y cloro molecular, *b*) reacción entre el metal y ácido clorhídrico, *c*) neutralización ácido-base, *d*) carbonato metálico tratado con ácido clorhídrico, *e*) reacción de precipitación. Dé un ejemplo de cada tipo de preparación.

21.82 El ácido sulfúrico es más débil que el ácido clorhídrico. Sin embargo, cuando se agrega ácido sulfúrico al cloruro de sodio se libera cloruro de hidrógeno. Explique.

21.83 Muestre la semejanza entre el cloro, el bromo y el yodo por su comportamiento *a*) con hidrógeno, *b*) en la producción de sales de plata, *c*) como agentes oxidantes y *d*) con hidróxido de sodio. *e*) ¿En qué aspectos el flúor tiene un comportamiento atípico como elemento halógeno?

21.84 Se llena un tanque de 375 galones con agua que contiene 167 g de bromo en forma de iones Br^-. ¿Cuántos litros de Cl_2 gaseoso a 1.00 atm y 20°C se requieren para oxidar todo el bromo hasta bromo molecular?

21.85 Dibuje las estructuras de *a*) $(HF)_2$ y *b*) HF_2^-.

21.86 El fluoruro de hidrógeno se puede preparar por la acción del ácido sulfúrico sobre fluoruro de sodio. Explique por qué no es posible preparar el bromuro de hidrógeno por la acción del mismo ácido sobre bromuro de sodio.

21.87 La disolución acuosa de sulfato de cobre(II) es de color azul. Cuando se agrega fluoruro de potasio a la disolución de $CuSO_4$, se forma un precipitado verde. Si lo que se agrega es cloruro de potasio, se forma una disolución verde brillante. Explique lo que ocurre en cada caso.

21.88 ¿Qué volumen de bromo (Br_2) medido a 100°C y 700 mmHg de presión se obtendrá si una disolución de bromuro de potasio absorbe 2.00 L de cloro seco (Cl_2), medido a 15°C y 760 mmHg?

21.89 Utilice el método de RPECV para predecir la geometría de las siguientes especies: *a*) I_3^-, *b*) $SiCl_4$, *c*) PF_5, *d*) SF_4.

21.90 Algunas veces se utiliza el pentóxido de yodo, I_2O_5, para eliminar el monóxido de carbono del aire, mediante la formación de dióxido de carbono y yodo. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción e identifique las especies que se oxidan y se reducen.

Problemas adicionales

21.91 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: *a*) El calentamiento del ácido fosforoso

produce ácido fosfórico y fosfina (PH_3). *b)* El carburo de litio reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de litio y metano. *c)* Al burbujear HI gaseoso en una disolución acuosa de HNO_2 se produce yodo molecular y óxido nítrico. *d)* El sulfuro de hidrógeno se oxida con cloro para formar HCl y SCl_2.

21.92 *a)* ¿Cuál de los siguientes compuestos tiene el mayor carácter iónico? PCl_5, $SiCl_4$, CCl_4, BCl_3. *b)* ¿Cuál de los siguientes iones tiene el menor radio iónico? F^-, C^{4-}, N^{3-}, O^{2-}. *c)* ¿Cuál de los siguientes átomos tiene la mayor energía de ionización? F, Cl, Br, I. *d)* ¿Cuál de los siguientes óxidos es más ácido? H_2O, SiO_2, CO_2.

21.93 Tanto el N_2O como el O_2 son comburentes. Sugiera una prueba física y una prueba química para diferenciar los dos gases.

21.94 ¿Cuál es el cambio en el número de oxidación en la siguiente reacción?



$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

21.95 Describa el enlace en el ion C_2^{2-} en términos de la teoría del orbital molecular.

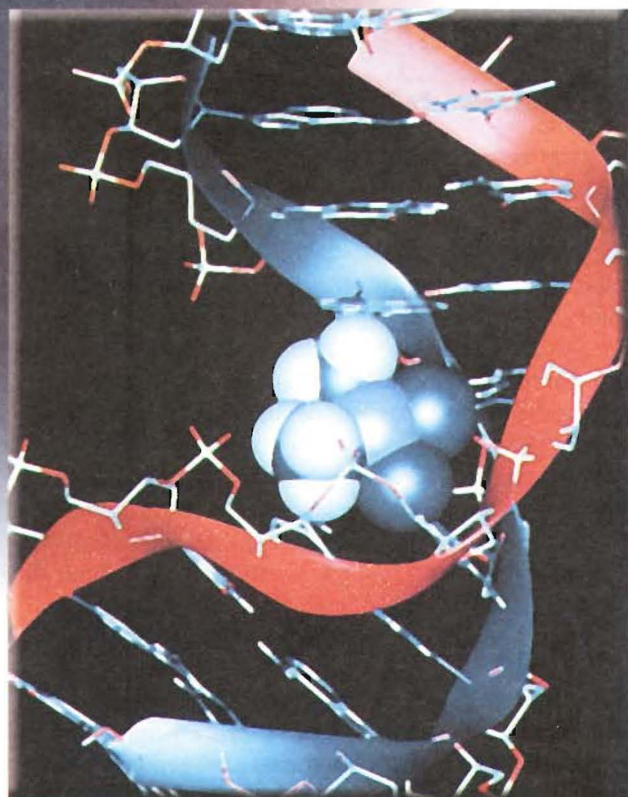
21.96 Utilizando óxido de deuterio (D_2O) como materia prima, describa cómo se prepararía *a)* NaOD, *b)* DCl, *c)* ND_3, *d)* C_2D_2, *e)* CD_4, *f)* D_2SO_4.

21.97 El PCl_5 sólido existe como $[PCl_4^+][PCl_6^-]$. Dibuje las estructuras de Lewis para estos iones. Describa la hibridación de los átomos de P.

21.98 Considere el proceso Frasch. *a)* ¿Cómo es posible calentar agua por encima de 100°C sin que se convierta en vapor? *b)* ¿Por qué el agua se introduce por el tubo externo? *c)* ¿Por qué es peligroso excavar en una mina de azufre para obtener este elemento?

21.99 Prediga las propiedades físicas y químicas del astato, un elemento radiactivo y el último miembro del grupo 7A.

21.100 Los lubricantes que se utilizan en los relojes consisten en hidrocarburos de cadena larga. Por oxidación con el aire se forman polímeros sólidos que finalmente destruyen la efectividad de los lubricantes. Se cree que uno de los pasos iniciales en la oxidación es la eliminación de un átomo de hidrógeno (remoción de hidrógeno). Al reemplazar los átomos de hidrógeno de los sitios reactivos por átomos de deuterio, es posible disminuir, en gran medida, la velocidad de la oxidación global. ¿Por qué? (*Sugerencia*: considere la cinética del efecto isotópico.)



El cisplatino se une al DNA doble helicoidal e impide su replicación.

CAPÍTULO 22

La química de los metales de transición y los compuestos de coordinación

Introducción

Las series de los elementos de la tabla periódica en los que se llenan gradualmente los orbitales *d* y *f* se conocen como elementos de transición. Existen cerca de 50 elementos de transición, y sus propiedades son diversas y fascinantes. Sin embargo, describir aunque sea una sola característica interesante de cada uno de estos elementos va más allá del objetivo de este texto. Aquí sólo se analizarán los elementos de transición que tienen incompletas las subcapas *d* y una de sus propiedades más comunes: la tendencia a formar iones complejos.

22.1 Propiedades de los metales de transición

La característica típica de los metales de transición es que tienen incompletas las subcapas *d* o con facilidad dan origen a iones que tienen incompletas estas subcapas (figura 22.1). (Los metales del grupo 2B —Zn, Cd y Hg— no tienen esta configuración electrónica y, aunque algunas veces se clasifican como metales de transición, en realidad no pertenecen a esta categoría.) Esta característica les confiere diversas propiedades sobresalientes, entre las que figuran su coloración particular, capacidad de formar compuestos paramagnéticos, actividad catalítica y, en especial, una marcada tendencia a formar iones complejos. En este capítulo se estudiarán los elementos de transición más comunes que se ubican en la primera serie, del escandio al cobre. Algunas de sus propiedades se incluyen en la tabla 22.1.

Cuando los elementos de cualquier periodo se leen de izquierda a derecha, su número atómico aumenta, los electrones llenan la capa externa y la carga nuclear se incrementa por los protones que se suman. En los elementos del tercer periodo, del sodio al argón, los electrones externos se apantallan débilmente entre sí por la carga nuclear adicional. Como consecuencia, el radio atómico disminuye rápidamente en ese orden (del sodio al argón) y tanto la electronegatividad como la energía de ionización aumentan de manera constante (véase las figuras 8.5, 8.11 y 9.5).

En los metales de transición, las tendencias son distintas. Al examinar la tabla 22.1 se ve que la carga nuclear aumenta del escandio al cobre, como cabría esperar, pero los electrones se suman a la subcapa 3*d* más interna. Estos electrones protegen mejor a los electrones 4*s* de la carga nuclear creciente que lo que se apantallan entre sí los electrones externos, por lo que el radio atómico no disminuye tan rápido. Por la misma causa, el aumento en las electronegatividades y energías de ionización del escandio al cobre es mucho menor que del sodio al argón.

Aunque los metales de transición son menos electropositivos (o más electronegativos) que los metales alcalinos y alcalinotérreos, sus potenciales estándar de reducción sugieren que, con excepción del cobre, todos deberían reaccionar con ácidos fuertes (como el ácido clorhídrico) para formar gas hidrógeno. Sin embargo, casi todos los metales de transición son inertes a los ácidos o reaccionan lentamente con ellos debido a la capa de óxido que los protege. El cromo es un buen ejemplo. A pesar de que su potencial estándar de reducción es más bien negativo, químicamente es casi inerte por el óxido de cromo(III) —Cr_2O_3— que se forma en la superficie; de ahí que muchos metales se recubran con una capa de cromo para protegerlos de la corrosión. El cromado de las defensas, molduras y chapas de los automóviles es, además de decorativo, funcional.

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118

FIGURA 22.1 *Los metales de transición (cuadros en azul). Observe que aunque algunos químicos describen los elementos del grupo 2B (Zn, Cd y Hg) como metales de transición, ni los metales ni sus iones poseen subniveles d incompletos.*

Tabla 22.1 Configuraciones electrónicas y otras propiedades de los metales de transición de la primera serie

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Configuración electrónica									
M	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$
M^{2+}	—	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
Electronegatividad	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9
Energía de ionización (kJ/mol)									
Primera	631	658	650	652	717	759	760	736	745
Segunda	1 235	1 309	1 413	1 591	1 509	1 561	1 645	1 751	1 958
Tercera	2 389	2 650	2 828	2 986	3 250	2 956	3 231	3 393	3 578
Radio (pm)									
M	162	147	134	130	135	126	125	124	128
M^{2+}	—	90	88	85	80	77	75	69	72
M^{3+}	81	77	74	64	66	60	64	—	—
Potencial estándar de reducción (V)*	−2.08	−1.63	−1.2	−0.74	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	0.34

** La semirreacción es $M^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow M(s)$ (excepto para Sc y Cr, donde los iones son Sc^{3+} y Cr^{3+}, respectivamente).*

Propiedades físicas generales

La mayoría de los metales de transición se empacan en una estructura compacta (véase la figura 11.29), donde cada átomo tiene un número de coordinación de 12. Además, estos elementos tienen un radio atómico relativamente pequeño. Por la combinación de estas dos propiedades, dichos elementos forman enlaces metálicos fuertes y, en consecuencia, sus densidades, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y de vaporización son mayores que en los metales de los grupos 1A, 2A y 2B (tabla 22.2).

Configuraciones electrónicas

Las configuraciones electrónicas de los metales de transición de la primera serie se estudiaron en la sección 7.9. El calcio tiene la configuración electrónica $[Ar]4s^2$. Del escandio

Tabla 22.2 Propiedades físicas de los elementos K a Zn

	1A	2A	Metales de transición									2B
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Radio atómico (pm)	235	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Punto de fusión (°C)	63.7	838	1 539	1 668	1 900	1 875	1 245	1 536	1 495	1 453	1 083	419.5
Punto de ebullición (°C)	760	1 440	2 730	3 260	3 450	2 665	2 150	3 000	2 900	2 730	2 595	906
Densidad (g/cm³)	0.86	1.54	3.0	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14

al cobre, los electrones se suman a los orbitales $3d$. Así, la configuración electrónica externa del escandio es $4s^23d^1$, la del titanio es $4s^23d^2$, y así sucesivamente. Las dos excepciones son el cromo y el cobre, cuyas configuraciones electrónicas externas son $4s^13d^5$ y $4s^13d^{10}$, respectivamente. Estas diferencias se deben a que hay una mayor estabilidad cuando las subcapas $3d$ se llenan a la mitad o por completo.

Cuando los metales de transición de la primera serie forman cationes, los electrones salen primero de los orbitales $4s$ y después de los orbitales $3d$ (contrario al orden en el que se llenan los orbitales en los átomos neutros). Por ejemplo, la configuración electrónica externa del Fe^{2+} es $3d^6$, no $4s^23d^4$.

Estados de oxidación

Los metales de transición presentan diversos estados de oxidación en sus compuestos. La figura 22.2 muestra los estados de oxidación de la primera serie, desde el escandio al cobre. Observe que los estados de oxidación comunes para cada elemento pueden ser +2, +3 o ambos. El estado de oxidación +2 tiende a ser más estable al final de la serie, mientras que el estado de oxidación +3 es más estable al principio. Esta tendencia se entiende examinando los gráficos de energías de ionización en la figura 22.3, que aumentan de modo gradual de izquierda a derecha. Sin embargo, la tercera energía de ionización (cuando un electrón sale del orbital $3d$) aumenta más rápido que la primera y segunda energías de ionización. Como se necesita más energía para sacar el tercer electrón de los metales que están cerca del final de la serie que para los del principio, los metales del final de la serie tienden a formar iones M^{2+} más que iones M^{3+}.

Recuerde que los óxidos de metales que tienen un número de oxidación alto son covalentes y ácidos; los óxidos de metales con número de oxidación bajo son iónicos y básicos (véase la sección 15.11).

El estado de oxidación máximo para un metal de transición es +7, que es el caso del manganeso ($4s^23d^5$). Los números de oxidación para los elementos que están a su derecha (Fe a Cu) son menores. Los metales de transición casi siempre presentan sus máximos estados de oxidación en los compuestos con elementos muy electronegativos, como oxígeno y flúor, por ejemplo, V_2O_5, CrO_3 y Mn_2O_7.

22.2 La química del hierro y del cobre

En la figura 22.4 (página 882) se muestran los metales de transición de la primera serie. En esta sección se hará una descripción breve de las propiedades químicas de dos de

FIGURA 22.2 *Estados de oxidación de los metales de transición de la primera serie. Los números de oxidación más estables se muestran en color. Algunos compuestos tienen estado de oxidación cero, como el $Ni(CO)_4$ y el $Fe(CO)_5$.*

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

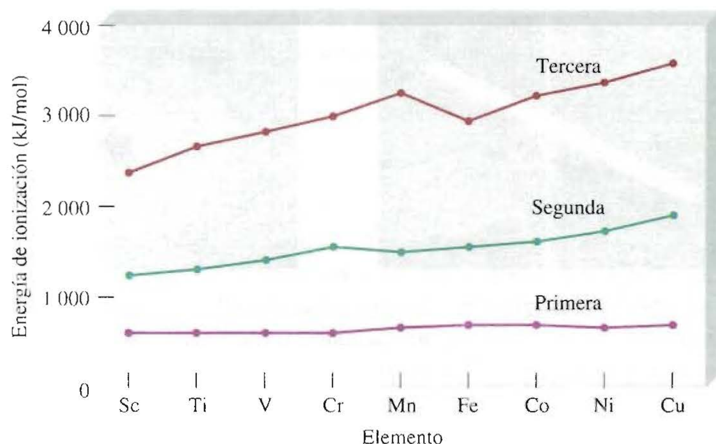


FIGURA 22.3 *Variación de la primera, segunda y tercera energías de ionización en los metales de transición de la primera serie.*

estos elementos —hierro y cobre—, con especial énfasis en su abundancia, obtención, aplicaciones y compuestos más importantes.

Hierro

El hierro es el metal más abundante en la corteza terrestre (6.2% en masa) después del aluminio. Se encuentra en muchas menas; las más importantes son *hematita* (Fe_2O_3), *siderita* ($FeCO_3$), y *magnetita* (Fe_3O_4) (figura 22.5).



FIGURA 22.5 *El mineral de hierro, magnetita, Fe_3O_4.*

La preparación del hierro en un alto horno y la elaboración del acero se explicaron en la sección 20.2. El hierro puro es un metal gris y no es particularmente duro; es esencial en los sistemas vivos.

El hierro reacciona con ácido clorhídrico formando gas hidrógeno:



$$Fe(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$$

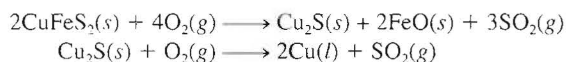
El ácido sulfúrico concentrado oxida el metal a iones Fe^{3+}, pero en ácido nítrico concentrado el metal se vuelve "pasivo" porque se forma una capa fina de Fe_3O_4 en su superficie. Una de las reacciones mejor conocidas del hierro es la formación de herrumbre (véase la sección 19.7). Los dos estados de oxidación del hierro son +2 y +3. Entre los compuestos de hierro(II) figuran FeO (negro), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (verde), $FeCl_2$ (amarillo) y FeS (negro). En presencia de oxígeno, los iones Fe^{2+} en disolución se oxidan rápidamente a iones Fe^{3+}. El óxido de hierro(III) es de color café rojizo, y el cloruro de hierro(III) es de color negro pardusco.

Cobre

El cobre es un elemento escaso (6.8×10^{-3}% en masa en la corteza terrestre), se encuentra en estado natural y combinado en minerales como la calcopirita ($CuFeS_2$) (figura 22.6). El metal, de color café rojizo, se obtiene por tostado del mineral para dar Cu_2S y luego el cobre metálico:



FIGURA 22.6 *Calcopirita, $CuFeS_2$*



$$2CuFeS_2(s) + 4O_2(g) \longrightarrow Cu_2S(s) + 2FeO(s) + 3SO_2(g)$$
$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Cu(l) + SO_2(g)$$

El cobre impuro se puede purificar por electrólisis (véase la sección 20.2). Después de la plata, que es muy costosa para utilizarse en gran escala, el cobre es el metal que tiene la mayor conductividad eléctrica. El cobre también es buen conductor de calor, y se utiliza en aleaciones, cables eléctricos, plomería (tuberías) y monedas.


Escandio (Sc)


Titanio (Ti)


Vanadio (V)


Cromo (Cr)


Manganeso (Mn)


Hierro (Fe)


Cobalto (Co)


Níquel (Ni)



Cobre (Cu)

FIGURA 22.4 *Los metales de transición de la primera serie.*

El cobre reacciona sólo con ácido sulfúrico concentrado caliente y con ácido nítrico (véase la figura 21.9). Sus dos estados de oxidación importantes son +1 y +2, el primero es menos estable y se desproporciona en disolución:



$$2Cu^{+}(ac) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(ac)$$

Los compuestos de Cu(I) son diamagnéticos e incoloros, excepto el Cu_2O, que es rojo; los compuestos de Cu(II) son paramagnéticos y tienen color. Algunos de los compuestos importantes de Cu(II) son el CuO (negro), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (azul) y CuS (negro); el ion Cu^{2+} hidratado es azul.

22.3 Compuestos de coordinación

Recuerde que un ion complejo contiene un ion metálico central enlazado a uno o más iones o moléculas (véase la sección 16.10).

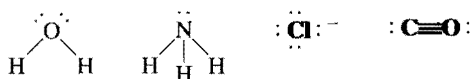
Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos. Un ***compuesto de coordinación*** es *una especie neutra que contiene uno o más iones complejos.* [Observe que algunos compuestos de coordinación, como el $Fe(CO)_5$ no contienen iones complejos.]

El conocimiento de la naturaleza de estos compuestos se debe al trabajo de Alfred Werner,[1] quien preparó y caracterizó muchos de ellos. En 1893, a la edad de 26 años, Werner propuso la teoría que hoy se conoce como *teoría de coordinación de Werner.*

Los químicos del siglo XIX estaban desconcertados por cierto tipo de reacciones que parecían contravenir la teoría de la valencia. Por ejemplo, las valencias de los elementos en el cloruro de cobalto(III) y en el amoniaco parecían estar satisfechas. Sin embargo, estas dos sustancias reaccionan y forman un compuesto estable que tiene la fórmula $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. Para explicar este comportamiento, Werner postuló que la mayoría de los elementos presenta dos tipos de valencia: una *valencia primaria* y una *valencia secundaria.* El término actual para la valencia primaria corresponde al número de oxidación y la valencia secundaria equivale ahora al número de coordinación del elemento. De acuerdo con Werner, el cobalto tiene una valencia primaria de 3 y una valencia secundaria de 6 en el $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

En la actualidad se utiliza la fórmula $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ para indicar que el átomo de cobalto y las moléculas de amoniaco forman un ion complejo; los iones cloruro no forman parte del complejo, pero se unen a él por fuerzas de tipo iónico. La mayor parte de los metales que hay en los compuestos de coordinación son metales de transición.

Las moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo se denominan ***ligandos*** (tabla 22.3). Las interacciones que existen entre el átomo de un metal y los ligandos se pueden ver como una reacción ácido-base de Lewis. Como ya se vio en la sección 15.12, una base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones. Cada ligando tiene al menos un par no compartido de electrones de valencia, como en los compuestos siguientes:



Por consiguiente, los ligandos funcionan como bases de Lewis. Por otra parte, el átomo de un metal de transición (en su estado neutro o con carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar (y compartir) pares de electrones de las bases de Lewis. De esta manera, los enlaces metal-ligando casi siempre son enlaces covalentes coordinados (véase la sección 9.9).

El átomo de un ligando unido directamente al átomo del metal se llama ***átomo donador***. Por ejemplo, el nitrógeno es el átomo donador en el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. El ***número de coordinación*** en los compuestos de coordinación se define como *el número de átomos donadores que rodean al átomo del metal central en un ion complejo.* Por ejemplo, el número de coordinación del ion Ag^+ en el complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$ es 2, el de Cu^{2+} en $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es 4, y el de Fe^{3+} en $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es 6. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6, pero también hay números de coordinación de 2 y 5.

En una red cristalina, el número de coordinación de un átomo (o ion) se define como el número de átomos (o iones) que rodean al átomo (o ion).

Según el número de átomos donadores presentes, los ligandos se clasifican en *monodentados, bidentados* o *polidentados* (véase la tabla 22.3). El H_2O y el NH_3 son ligandos monodentados, ya que tienen sólo un átomo donador. La etilendiamina (que se abrevia "en") es un ligando bidentado:



Los dos átomos de nitrógeno pueden coordinarse con un átomo metálico, como se observa en la figura 22.7.

[1] Alfred Werner (1866-1919). Químico suizo que se inició como químico orgánico, pero después se interesó en la química de coordinación. Por su teoría de los compuestos de coordinación, recibió el premio Nobel de Química en 1913.

Tabla 22.3 Algunos ligados comunes

Nombre	Estructura
	Ligandos monodentados
Amoniaco	H—N̈—H, con H unido al N
Monóxido de carbono	:C≡O:
Ion cloruro	$:\ddot{Cl}:^-$
Ion cianuro	$[:C\equiv N:]^-$
Ion tiocianato	$[:\ddot{S}—C\equiv N:]^-$
	Ligandos bidentados
Etilendiamina	$H_2\ddot{N}—CH_2—CH_2—\ddot{N}H_2$
Ion oxalato	$[(O=)(O^-)C—C(=O)(O^-)]^{2-}$
	Ligando polidentado
Ion etilendiaminotetraacetato (EDTA)	$[(^-OOC—CH_2)_2\ddot{N}—CH_2—CH_2—\ddot{N}(CH_2—COO^-)_2]^{4-}$

Los *ligandos bidentados y polidentados* también se conocen como ***agentes quelantes*** por *su capacidad para sujetar al átomo de un metal como una pinza* (del griego *kele*, que significa pinza). El ion etilendiaminotetraacetato (EDTA) es un ligando polidentado que sirve como antídoto en el envenenamiento por metales (figura 22.8). Los seis átomos donadores del EDTA le permiten formar un ion complejo muy estable con el plomo. En esta forma, el metal se elimina de la sangre, los tejidos y el cuerpo. El EDTA también se utiliza para limpiar metales radiactivos derramados.

Números de oxidación de los metales en los compuestos de coordinación

Otra propiedad importante de los compuestos de coordinación es el número de oxidación del átomo metálico central. La carga neta de un ion complejo es la suma de las cargas de este átomo y de los ligandos que lo rodean. En el ion $[PtCl_6]^{2-}$, por ejemplo, cada ion cloruro tiene número de oxidación de -1, así que el número de oxidación del Pt debe ser $+4$. Si los ligandos no llevan carga neta, el número de oxidación del metal es igual a la carga del ion complejo; por tanto, en el $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ cada NH_3 es neutro, de modo que el número de oxidación del Cu es $+2$.

En el ejemplo 22.1 se muestra el procedimiento para estimar los números de oxidación de los metales en los compuestos de coordinación.

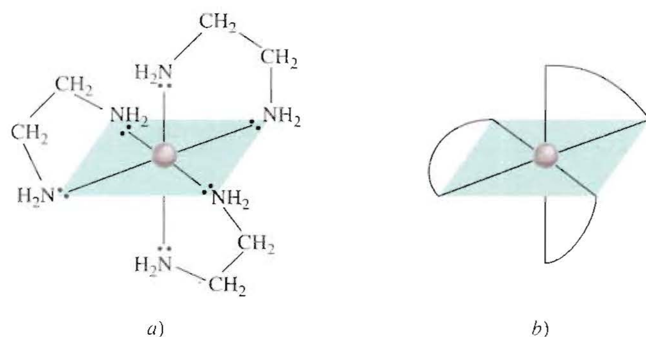


FIGURA 22.7 *a) Estructura del complejo metal-etilendiamino. Cada molécula de etilendiamina aporta dos átomos donadores de N y, por tanto, es un ligando bidentado. b) Estructura simplificada del mismo complejo.*

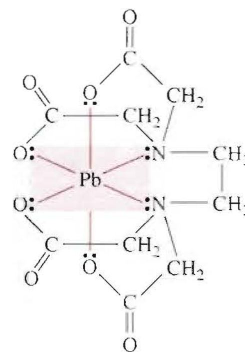


FIGURA 22.8 *Complejo de EDTA y plomo. El complejo tiene una carga neta de −2 debido a que cada átomo donador de O tiene una carga negativa y el ion plomo lleva dos cargas positivas. Observe la geometría octaédrica alrededor del ion Pb^{2+}.*

Ejemplo 22.1 Determine el número de oxidación del átomo metálico central en cada uno de los compuestos siguientes: *a)* $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$, *b)* $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, *c)* $[Fe(CO)_5]$, *d)* $K_4[Fe(CN)_6]$.

Razonamiento y solución *a)* Tanto el NH_3 como el H_2O son especies neutras. Cada ion cloruro lleva una carga de −1, y hay dos iones Cl^-, así que el número de oxidación del Ru debe ser +2.

b) Cada ion nitrato tiene una carga de −1, por tanto, el catión debe ser $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Como el NH_3 es neutro, el número de oxidación del Cr es +3.

c) El CO es una especie neutra, por tanto, el número de oxidación del Fe es cero.

d) Cada ion potasio tiene una carga de +1; por consiguiente, el anión es $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Se sabe que cada grupo cianuro lleva una carga de −1, así que el Fe debe tener un número de oxidación de +2.

Problemas similares: 22.13, 22.14

Ejercicio Escriba los números de oxidación de los metales en el compuesto $K[Au(OH)_4]$.

Nomenclatura de los compuestos de coordinación

Una vez analizados los diversos tipos de ligandos y los números de oxidación de los metales, el siguiente paso es aprender a nombrar los compuestos de coordinación. Las reglas para nombrarlos son las siguientes:

- El catión se escribe antes que el anión, como en otros compuestos iónicos. La regla se mantiene sin importar si el ion complejo lleva una carga neta positiva o negativa. Por ejemplo, en los compuestos $K_3[Fe(CN)_6]$ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ primero se escriben los cationes K^+ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, respectivamente.
- En un ion complejo, primero se nombran los ligandos, en orden alfabético, y al final el ion metálico.
- Los nombres de los ligandos aniónicos terminan con la letra *o*, mientras que un ligando neutro, por lo regular, suele tomar el nombre de la molécula. Las excepciones son H_2O (acuo), CO (carbonilo) y NH_3 (amino). En la tabla 22.4 se enumeran algunos ligandos comunes.
- Cuando hay más de un ligando de un tipo determinado, se nombran con los prefijos griegos *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* y *hexa-*. Así, los ligandos del catión $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ son "tetraaminodicloro". (Observe que los prefijos se omiten cuando los ligandos se nombran por orden alfabético.) Si el ligando por sí mismo contiene un prefijo griego, se utilizan los prefijos *bis* (2), *tris* (3) y *tetraquis* (4) para indicar el número de ligandos presentes. Por ejemplo, el ligando etilendiamino ya contiene el prefijo *di*;

Tabla 22.4 Nombres de ligandos comunes en los compuestos de coordinación

Ligando	Nombre del ligando en el compuesto de coordinación
Agua, H_2O	Acuo
Amoniaco, NH_3	Amino
Bromuro, Br^-	Bromo
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato
Cianuro, CN^-	Ciano
Cloruro, Cl^-	Cloro
Etilendiamina	Etilendiamino
Etilendiaminotetraacetato	Etilenediaminotetraacetato
Hidróxido, OH^-	Hidroxo
Monóxido de carbono, CO	Carbonilo
Nitrito, NO_2^-	Nitro
Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Óxido, O^{2-}	Oxo

por tanto, si están presentes dos de estos ligandos, el nombre correspondiente es *bis(etilendiamino)*.

- El número de oxidación del metal se escribe con números romanos después del nombre del metal. Por ejemplo, el número romano III indica que el estado de oxidación del cromo es +3 en el compuesto $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$, que se llama ion tetraaminodiclorocromo(III).
- Si el complejo es un anión, su nombre termina en *-ato*. Por ejemplo, en $K_4[Fe(CN)_6]$ el anión $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se denomina ion hexacianoferrato(II). Note que el número romano II indica el estado de oxidación del hierro. En la tabla 22.5 se dan los nombres de varios aniones que contienen átomos metálicos.

En los ejemplos siguientes se aplica la nomenclatura de los compuestos de coordinación.

Tabla 22.5 Nombres de aniones que contienen átomos metálicos

Metal	Nombre del metal en el complejo aniónico
Aluminio	Aluminato
Cobalto	Cobaltato
Cobre	Cuprato
Cromo	Cromato
Estaño	Estanato
Hierro	Ferrato
Manganeso	Manganato
Molibdeno	Molibdato
Níquel	Niquelato
Oro	Aurato
Plata	Argentato
Plomo	Plumbato
Tungsteno	Tungstato
Zinc	Zincato

Ejemplo 22.2 Escriba los nombres sistemáticos de los compuestos siguientes: *a*) $Ni(CO)_4$, *b*) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, *c*) $K_3[Fe(CN)_6]$, *d*) $[Cr(en)_3]Cl_3$.

Razonamiento y solución *a*) Los ligandos CO son especies neutras y el átomo de níquel no lleva carga neta, así que el compuesto se llama *tetracarboniloníquel(0)*, o más común, *tetracarbonilo de níquel*.

b) Comenzando con el catión, cada uno de los dos ligandos de cloro lleva una carga negativa y las moléculas de amoniaco son neutras, así que el átomo de cobalto debe tener un número de oxidación +3 (para balancear el anión cloruro). El compuesto se denomina *cloruro de tetraaminodiclorocobalto(III)*.

c) El ion complejo es el anión y lleva tres cargas negativas, de modo que el átomo de hierro debe tener un número de oxidación +3. El compuesto es el *hexacianoferrato(III) de potasio*, que se conoce más a menudo como *ferricianuro de potasio*.

d) Como se señaló antes, *en* es la abreviatura para el ligando etilendiamina. Como en el compuesto hay tres de estos grupos y el nombre del ligando ya tiene el prefijo *di*, el nombre del compuesto es *cloruro de tris(etilendiamino)cromo(III)*.

Problemas similares: 22.15, 22.16.

Ejercicio ¿Cuál es el nombre sistemático del complejo $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$?

Ejemplo 22.3 Escriba las fórmulas de los compuestos siguientes:

a) Cloruro de pentaaminoclorocobalto(III).

b) Nitrato de diclorobis(etilendiamino)platino(IV).

c) Hexanitrocobaltato(III) de sodio.

Razonamiento y solución *a*) El catión complejo tiene cinco grupos NH_3, un ion cloruro y un ion cobalto con número de oxidación +3. La carga neta del catión debe ser 2+; así que la fórmula del compuesto es $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

b) En el catión complejo hay dos iones cloruro, dos grupos etilendiamino y un ion platino con número de oxidación +4; por lo tanto, la fórmula del compuesto será $[Pt(en)_2Cl_2](NO_3)_2$.

c) El anión complejo tiene seis grupos nitro y un ion cobalto con número de oxidación +3; por tanto, la fórmula del compuesto es $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Problemas similares: 22.17, 22.18.

Ejercicio Escriba la fórmula del siguiente compuesto: sulfato de tris(etilendiamino)cobalto(III).

22.4 Estructura de los compuestos de coordinación

Al estudiar la geometría de los compuestos de coordinación, a menudo se encuentra que existen varias maneras de acomodar los ligandos alrededor del átomo central. Cada una de las estructuras tiene distintas propiedades físicas y químicas. En la figura 22.9 se muestran cuatro formas geométricas distintas para los átomos metálicos con ligandos monodentados. En estos diagramas se aprecia que la estructura y el número de coordinación del átomo metálico se relacionan entre sí del modo siguiente:

Número de coordinación	Estructura
2	Lineal
4	Tetraédrica o cuadrada plana
6	Octaédrica

Los ***estereoisómeros*** *son compuestos que se forman por el mismo tipo y número de átomos unidos en la misma secuencia, pero con distinta disposición espacial.* Existen dos tipos de estereoisómeros: los isómeros geométricos y los isómeros ópticos. Los compuestos de coordinación pueden exhibir uno o ambos tipos de isomería, sin embargo, muchos de ellos no tienen estereoisómeros.

Isómeros geométricos

Los ***isómeros geométricos*** *son estereoisómeros que no pueden convertirse uno en otro sin que se rompa un enlace químico.* Estos isómeros se presentan en pares. Para diferenciar los isómeros geométricos en un compuesto, se utilizan los términos "*cis*" y "*trans*". *Cis* significa que dos átomos particulares (o grupos de átomos) son adyacentes,[2] y *trans* significa que los átomos (o grupos de átomos) están en lados opuestos en la fórmula

[2] *N. de las T.*: Es decir, los dos grupos de átomos están situados al mismo lado del plano de referencia.

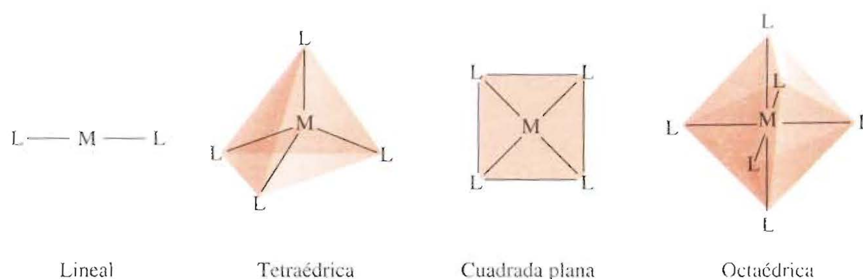


FIGURA 22.9 *Geometrías típicas de iones complejos. En cada caso, M es un metal y L es un ligando monodentado.*

estructural.[3] Por lo general, los isómeros *cis* y *trans* de los compuestos de coordinación tienen colores, puntos de fusión, momento dipolar y reactividades químicas muy diferentes. En la figura 22.10 se muestran los isómeros *cis* y *trans* del diaminodicloroplatino(II). Observe que aunque los dos isómeros tienen el mismo tipo de enlaces (dos enlaces Pt—N y dos enlaces Pt—Cl), su disposición espacial es diferente. Otro ejemplo es el ion tetraaminodiclorocobalto(III), que se muestra en la figura 22.11.

Isómeros ópticos

Los ***isómeros ópticos*** son *imágenes especulares que no se pueden superponer.* (Se dice que la imagen del isómero se "superpone" cuando una estructura se empalma sobre la otra y coinciden las posiciones de todos los átomos.) Al igual que los isómeros geométricos, los isómeros ópticos vienen en pares. Sin embargo, los isómeros ópticos de un compuesto tienen propiedades físicas y químicas *idénticas*, tales como punto de fusión y de ebullición, momento dipolar y reactividad química hacia las moléculas que por sí mismas no son isómeros ópticos. Los isómeros ópticos se distinguen entre sí por el tipo de interacción con la luz polarizada en un plano, como se verá después.

La relación estructural entre dos isómeros ópticos es análoga a la relación entre la mano derecha y la izquierda. Si la mano izquierda se pone frente al espejo, se refleja la imagen de la mano derecha (figura 22.12). Se dice entonces que la mano derecha y la izquierda son imágenes especulares una de la otra. Sin embargo, no se pueden superponer, porque al colocar la mano izquierda sobre la derecha (con las palmas hacia abajo), no coinciden.



Izquierda: cloruro de cis-tetraaminodiclorocobalto(III). Derecha: cloruro de trans-tetraaminodiclorocobalto(III).

La figura 22.13 muestra los isómeros *cis* y *trans* del ion diclorobis(etilendiamino)cobalto(III) y sus imágenes. Si se examinan con cuidado, se aprecia que el isómero *trans* y su imagen especular se pueden superponer, mas no el isómero *cis* y su imagen especular. Por consiguiente, el isómero *cis* y su imagen especular son isómeros ópticos.

Los isómeros ópticos se describen como ***quirales*** (término que deriva de la palabra griega "mano") porque, así como las manos, las moléculas quirales no se pueden superponer. Los isómeros que se pueden superponer con sus imágenes especulares se conocen como *aquirales*. Las moléculas quirales tienen una función fundamental en las reacciones

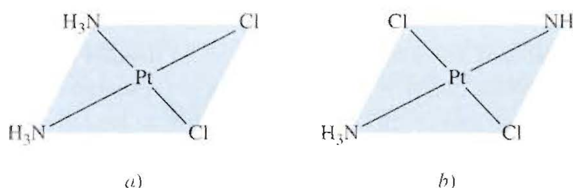


FIGURA 22.10 *Los isómeros a) cis y b) trans del diaminodicloroplatino(II). Observe que los dos átomos de Cl están del mismo lado en el isómero cis y en lados opuestos en el isómero trans.*

[3] *N. de las T.*: Estos grupos o átomos se encuentran situados en lados opuestos de dicho plano.

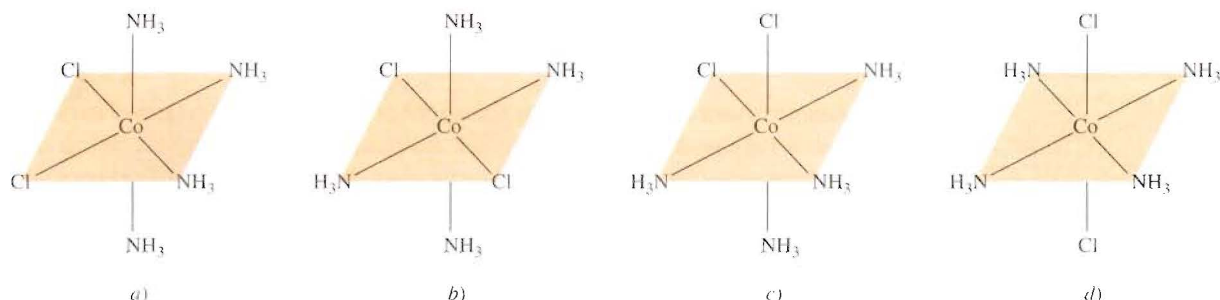


FIGURA 22.11 *Los isómeros a) cis y b) trans del ion tetraaminodiclorocobalto(III). La estructura que se muestra en c) se genera al girar la de a), y la estructura d) se genera al girar la de b). El ion tiene sólo dos isómeros geométricos, a) [o c)] y b) [o d)].*

enzimáticas de los sistemas biológicos; muchos fármacos son quirales; y es interesante observar que sólo uno de los isómeros quirales de un par sea biológicamente activo.

Se dice que las moléculas quirales son ópticamente activas por su capacidad de girar el plano de polarización de la luz polarizada cuando pasa a través de estas moléculas. A diferencia de la luz ordinaria, que vibra en todas direcciones, *la luz polarizada en un plano* vibra en un solo plano. *Para medir la rotación de la luz polarizada por los isómeros ópticos,* se utiliza un ***polarímetro*** (figura 22.14), en el que primero se dirige un haz de luz no polarizada a través de una lámina Polaroid llamada polarizador, y luego pasa por un tubo que contiene la disolución de un compuesto quiral ópticamente activo. Cuando la luz polarizada pasa por la muestra, su plano de polarización gira a la derecha o a la izquierda. La rotación se puede medir de manera directa si se gira el analizador en la dirección apropiada hasta que se transmita la mínima cantidad de luz (figura 22.15). Si el plano de polarización gira hacia la derecha, se dice que el isómero es *dextrorrotatorio(d)*; si lo hace hacia la izquierda, se dice que es *levorrotatorio(l)*. *Los isómeros d y l de una sustancia quiral se llaman* ***enantiómeros***, siempre giran la misma cantidad de luz, pero en dirección opuesta. Así, en *una mezcla equimolar de dos enantiómeros,* llamada ***mezcla racémica***, la rotación neta es cero.

Las hojas Polaroid se utilizan para hacer lentes oscuros.

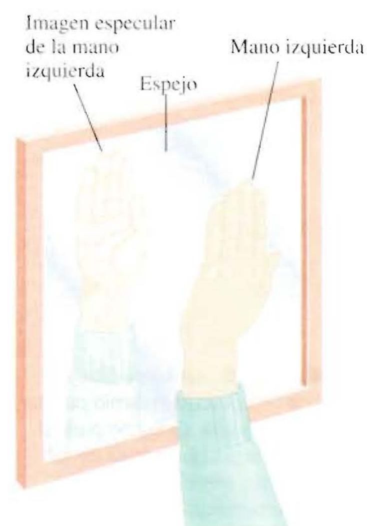


FIGURA 22.12 *La imagen especular de la mano izquierda se ve como si fuera la mano derecha.*

22.5 El enlace en los compuestos de coordinación: teoría del campo cristalino

Una teoría que pueda satisfacer el enlace en los compuestos de coordinación debe explicar propiedades como el color y el magnetismo, así como la estereoquímica y la fuerza

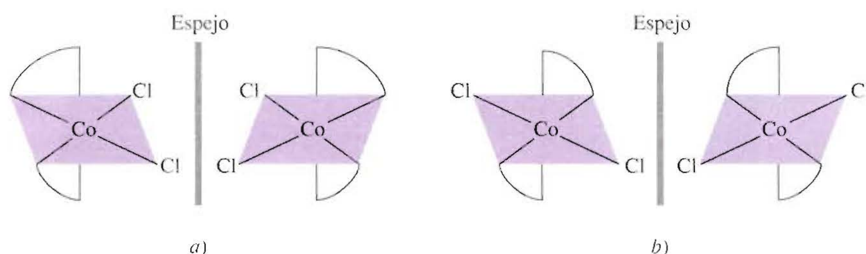


FIGURA 22.13 *Los isómeros a) cis y b) trans del ion diclorobis(etilendiamino) cobalto(III) y sus imágenes especulares. Si la imagen especular b) se pudiera girar 90° en el sentido de las manecillas del reloj a través del plano vertical y colocarla sobre el isómero trans, ambas se empalmarían. Sin embargo, independientemente de cuánto se giren el isómero cis y su imagen especular, éstas nunca se van a sobreponer.*

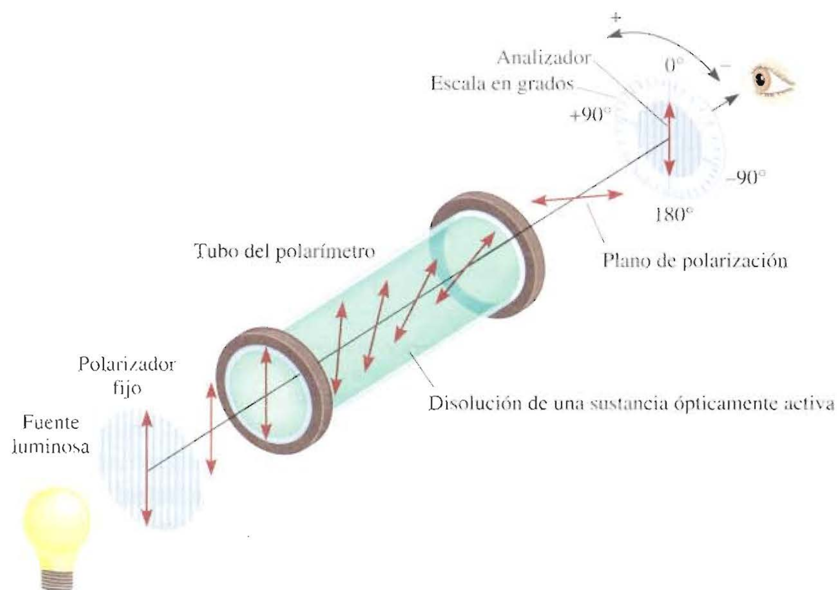


FIGURA 22.14 *Operación de un polarímetro. Primero, el tubo se llena con un compuesto aquiral. El analizador se gira de modo que su plano de polarización quede perpendicular al plano del polarizador. En estas condiciones, la luz no llega al observador. Después, se coloca un compuesto quiral en el tubo, como se indica en la figura. El plano de polarización de la luz polarizada se gira cuando ésta pasa a través del tubo, de modo que parte de la luz llega al observador. Para medir el ángulo de rotación óptica, el analizador se gira (a la izquierda o a la derecha) hasta que nada de luz llegue al observador.*

de enlace. A la fecha, ninguna teoría explica por sí sola todas estas propiedades; más bien se han empleado diversos enfoques para describir las propiedades de los complejos de los metales de transición. En esta sección sólo se analizará uno de ellos —la teoría del campo cristalino—, debido a que explica las propiedades magnéticas y de color de muchos compuestos de coordinación.

Para comenzar el estudio de la teoría del campo cristalino, se hará una descripción del caso más sencillo: los iones complejos que tienen geometría octaédrica; después se aplicará a los complejos tetraédricos y a los cuadrados planos.

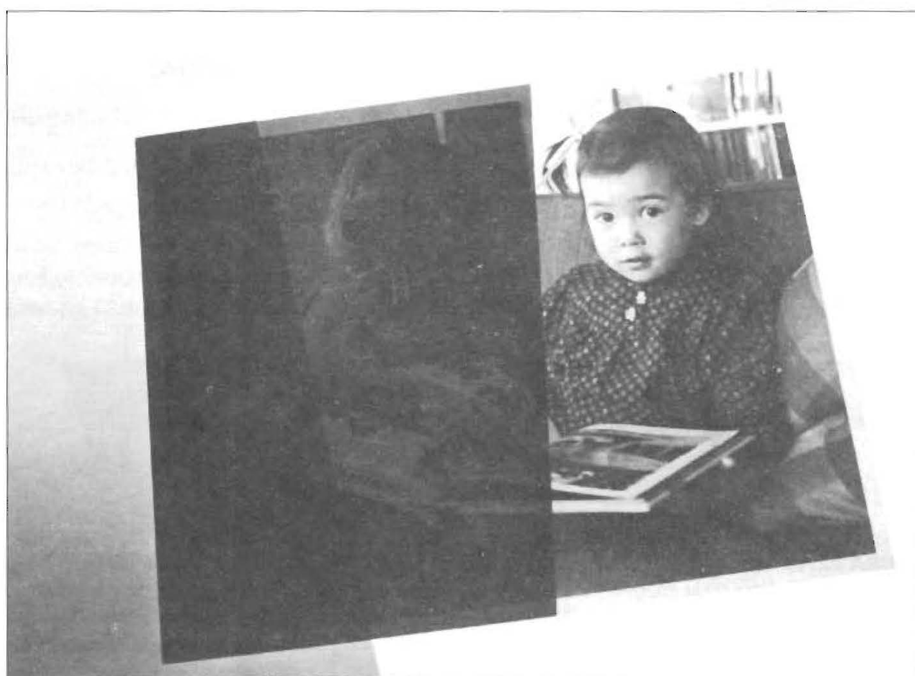


FIGURA 22.15 *La luz se filtra a través de una película Polaroid puesta sobre la fotografía. La luz no pasa al colocar una segunda película de tal forma que sus ejes de polarización quedan perpendiculares, pero sí pasa cuando los ejes de polarización de las películas quedan paralelos.*

Desdoblamiento del campo cristalino en los complejos octaédricos

La teoría del campo cristalino explica la formación de enlaces en los iones complejos en función de fuerzas puramente electrostáticas. En un ion complejo, tienen lugar dos tipos de interacciones electrostáticas. Una es la atracción entre el ion metálico positivo y el ligando con carga negativa o el extremo con carga negativa de un ligando polar. Ésta es la fuerza que une a los ligandos con el metal. El otro tipo de interacción es la repulsión electrostática entre los pares libres de electrones de los ligandos y los electrones de los orbitales d de los metales.

El nombre "campo cristalino" se asocia a la teoría que explica las propiedades de los materiales sólidos cristalinos. Esta teoría también se aplica al estudio de los compuestos de coordinación.

Como se estudió en el capítulo 7, los orbitales d tienen diferentes orientaciones, pero todos tienen la misma energía cuando no hay perturbación externa. En un complejo octaédrico, el átomo metálico central se rodea de seis pares libres de electrones (de los seis ligandos), así que los cinco orbitales d experimentan repulsión electrostática. El grado de repulsión dependerá de la orientación del orbital d que esté implicado. Por ejemplo, los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ de la figura 22.16 apuntan hacia los vértices del octaedro a lo largo de los ejes x y y, donde se encuentran los pares libres de electrones. Así, el electrón que resida en este orbital tendría mayor repulsión hacia los ligandos que la que tendría un electrón, por ejemplo, en un orbital d_{xy}. Por esta causa, la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ aumenta respecto de la energía de los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}. La energía del orbital d_{z^2} también es mayor porque sus lóbulos apuntan hacia los ligandos a lo largo del eje z.

Como consecuencia de estas interacciones metal-ligando, los cinco orbitales d del complejo octaédrico se separan en dos niveles de energía: uno superior, con dos orbitales que tienen la misma energía ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}), y otro de menor energía con tres orbitales de la misma energía (d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}), como se muestra en la figura 22.17. La *diferencia de energía entre dos conjuntos de orbitales d de un átomo metálico en presencia de ligandos se conoce como* ***desdoblamiento del campo cristalino*** (**Δ**). La magnitud de Δ depende del metal y de la naturaleza de los ligandos, e influye directamente en el color y las propiedades magnéticas de los iones complejos.

El color

En el capítulo 7 se vio que la luz blanca, como la luz solar, es una combinación de todos los colores. Una sustancia aparece de color negro si absorbe toda la luz visible que incide en ella. Si no la absorbe, luce blanca o incolora. Un objeto se ve de color verde si absorbe toda la luz pero refleja el componente verde, o bien, si refleja todos los colores, excepto el rojo, que es *complementario* del verde (figura 22.18).

Lo que se describió de la luz reflejada también se aplica a la luz transmitida (esto es, la luz que pasa a través del medio, por ejemplo, una disolución). Por ejemplo, el ion cúprico hidratado, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ absorbe luz en la región anaranjada del espectro y, por tanto, la disolución de $CuSO_4$ se ve de color azul. Recuerde del capítulo 7 que cuando la energía de un fotón es igual a la diferencia entre el estado fundamental y un estado excitado, se produce absorción cuando el fotón choca con el átomo, ion o compuesto, y un electrón se promueve a un nivel de energía mayor. Con esto en mente, es posible calcular el cambio de energía que resulta de la transición del electrón. La energía de un fotón, dada por la ecuación (7.2), es:

$$E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J s) y ν es la frecuencia de la radiación, que para una longitud de onda de 600 nm es de 5.00×10^{14}/s. En este caso $E = \Delta$, así que

$$\begin{aligned}\Delta &= h\nu \\ &= (6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s})(5.00 \times 10^{14}/\text{s}) \\ &= 3.00 \times 10^{-19}\ \text{J}\end{aligned}$$

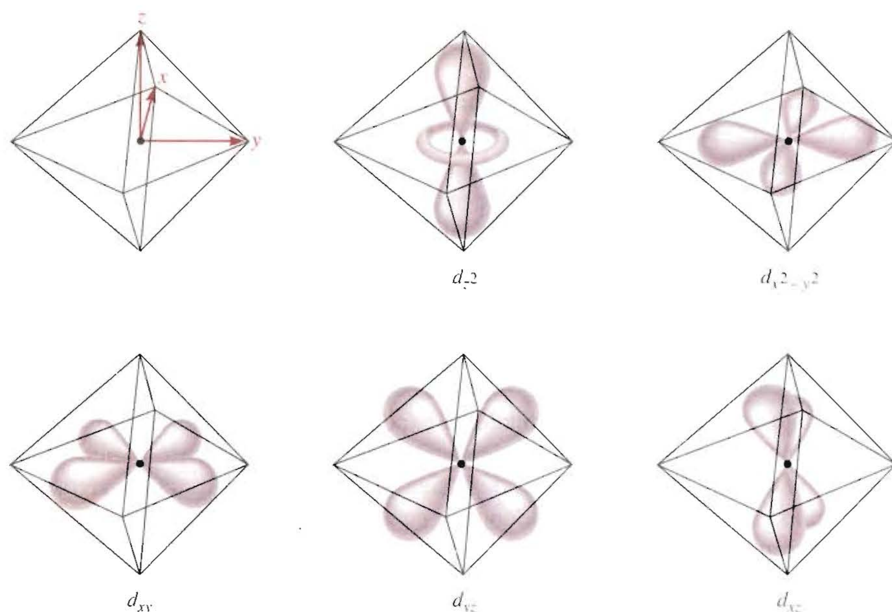


FIGURA 22.16 *Los cinco orbitales d en un ambiente octaédrico. El átomo del metal (o ion) está en el centro del octaedro, y los seis pares libres de los átomos donadores de los ligandos se sitúan en los vértices.*

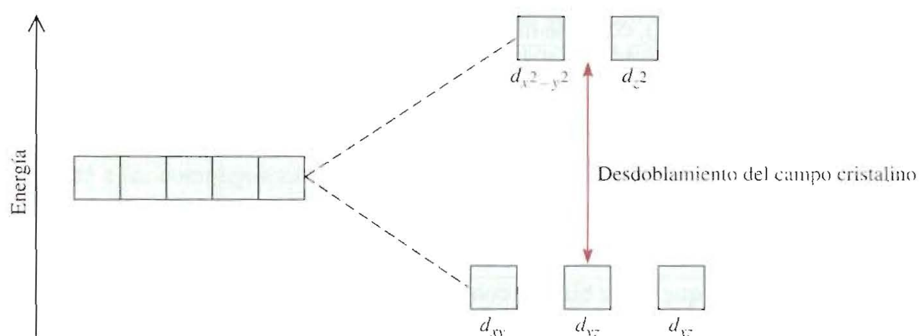


FIGURA 22.17 *Desdoblamiento del campo cristalino entre los orbitales d en un complejo octaédrico.*

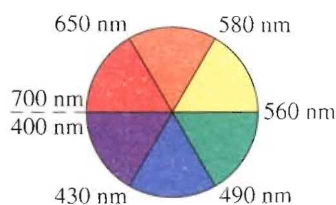


FIGURA 22.18 *Círculo cromático con longitudes de onda adecuadas. Los colores complementarios, como el rojo y el verde, están en lados opuestos del círculo.*

La ecuación (7.1) muestra que $c = \lambda\nu$.

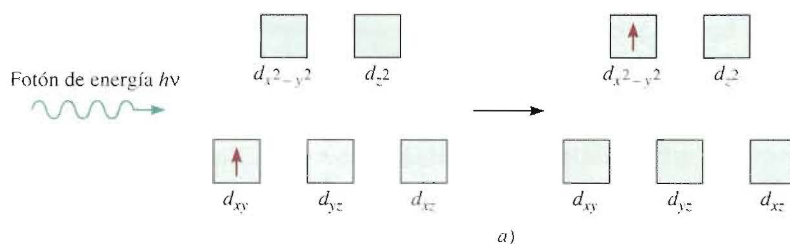
(Observe que ésta es la energía que absorbe *un* ion.) Si la longitud de onda del fotón absorbido por un ion está fuera de la región visible, la luz transmitida se ve igual que la incidente (blanca) y el ion aparece incoloro.

La manera más adecuada para medir el desdoblamiento del campo cristalino es utilizar los métodos espectroscópicos para determinar la longitud de onda a la cual se absorbe la luz. El ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ es un ejemplo sencillo porque el ion Ti^{3+} sólo tiene un electrón 3*d* (figura 22.19). El ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe luz en la región visible del espectro (figura 22.20), y la absorción es máxima a una longitud de onda de 498 nm (figura 22.19*b*). Con esta información es posible calcular el desdoblamiento del campo cristalino de la siguiente manera; primero se escribe:

$$\Delta = h\nu \tag{22.1}$$

También:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$



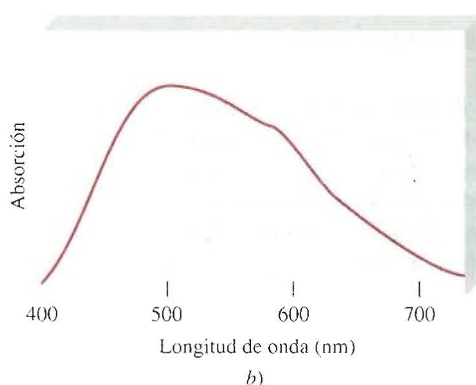


FIGURA 22.19 *a) El proceso de absorción de un fotón y b) un gráfico del espectro de absorción del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. La energía del fotón que entra es igual al desdoblamiento del campo cristalino. El pico de absorción máxima en la región visible se obtiene a 498 nm.*

donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. Por tanto,

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s})(3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{(498\ \text{nm})(1 \times 10^{-9}\ \text{m/1 nm})}$$
$$= 3.99 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Ésta es la energía necesaria para excitar *un* ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Para expresar esta diferencia de energía en unidades adecuadas, como kilojoules por mol, se escribe

$$\Delta = (3.99 \times 10^{-19}\ \text{J/ion})(6.02 \times 10^{23}\ \text{iones/mol})$$
$$= 240\ 000\ \text{J/mol}$$
$$= 240\ \text{kJ/mol}$$

Con los datos espectroscópicos de varios complejos que tienen el mismo ion metálico pero distintos ligandos, los químicos han calculado el desdoblamiento del campo crista-



FIGURA 22.20 *Colores de algunos iones en disolución de metales de transición de la primera serie. De izquierda a derecha: Ti^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. Los iones Sc^{3+} y V^{5+} son incoloros.*

lino para cada ligando y establecido una ***serie espectroquímica***, que es *una serie de ligandos ordenados por su capacidad para desdoblar los niveles de energía de los orbitales d:*

El orden en la serie espectroquímica es el mismo, sin importar qué átomo metálico (o ion) esté presente.



$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < CN^- < CO$$

Estos ligandos se disponen en orden creciente del valor Δ. El CO y el CN^- se conocen como *ligandos de campo fuerte*, porque inducen un gran desdoblamiento de los niveles de energía del orbital *d*. Los iones halogenuro e hidróxido son *ligandos de campo débil*, ya que desdoblan los orbitales *d* en menor grado.

Propiedades magnéticas

La magnitud del desdoblamiento del campo cristalino también determina las propiedades magnéticas de un ion complejo. El ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, que sólo tiene un electrón *d*, siempre es paramagnético. Sin embargo, en un ion con varios electrones *d*, la situación no es tan clara. Considere los complejos octaédricos $[FeF_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (figura 22.21). La configuración electrónica del Fe^{3+} es $[Ar]3d^5$, y hay dos formas posibles de que se acomoden los cinco electrones *d* entre los orbitales *d*. De acuerdo con la regla de Hund (véase la sección 7.8), se alcanza la máxima estabilidad cuando los electrones ocupan cinco orbitales diferentes con espines paralelos. Pero esta distribución sólo se logra con un costo; dos de los cinco electrones deben promoverse a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} de mayor energía. En cambio, si los cinco electrones entran a los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}, no es necesario invertir esta energía. Según el principio de exclusión de Pauli (página 272), sólo habrá un electrón no apareado en este caso.

La figura 22.22 muestra la distribución de electrones entre los orbitales *d* que da lugar a complejos de alto y bajo espín. La distribución real de los electrones se determinará por la estabilidad que se gana al tener el máximo de espines paralelos frente a la energía que se invierte para promover los electrones a los orbitales *d* de mayor energía. Como el ion F^- es un ligando de campo débil, los cinco electrones *d* entran a cinco orbitales *d* diferentes con espines paralelos para generar un complejo de alto espín (véase la figura 22.21). Por otro lado, el ion cianuro es un ligando de campo fuerte, así que para los cinco electrones, energéticamente, es preferible ocupar los orbitales inferiores, lo que da lugar a un complejo de bajo espín. Los complejos de alto espín son más paramagnéticos que los de bajo espín.

Las propiedades magnéticas de un ion complejo dependen del número de electrones no apareados que estén presentes.

Es posible conocer el número real de electrones no apareados (o espines) en un ion complejo mediante mediciones magnéticas. Por lo general, los resultados experimentales concuerdan con las predicciones que se basan en el desdoblamiento del campo cristalino. Sin embargo, la distinción entre un complejo de alto espín y uno de bajo espín, sólo se puede hacer si el ion metálico contiene más de tres y menos de ocho electrones *d*, como se indica en la figura 22.22.

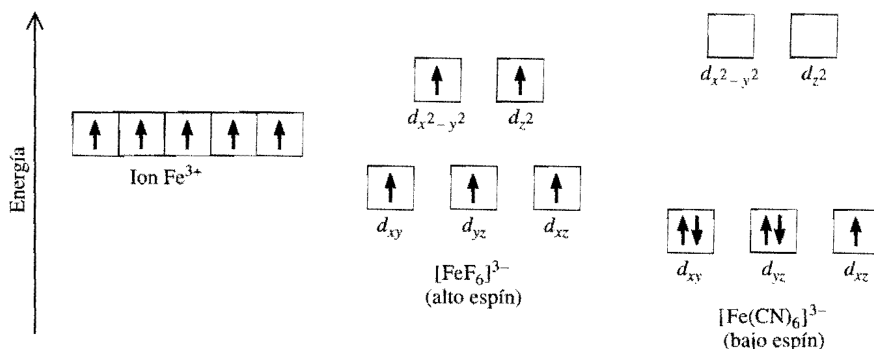


FIGURA 22.21 *Diagramas de niveles de energía del ion Fe^{3+} y de los iones complejos $[FeF_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$.*

Ejemplo 22.4 Prediga el número de espines desapareados en el ion $[Cr(en)_3]^{2+}$.

Razonamiento y solución La configuración electrónica del Cr^{2+} es $[Ar]3d^4$. Como *en* es un ligando de campo fuerte, cabría esperar que el ion $[Cr(en)_3]^{2+}$ fuese un complejo de bajo espín. De acuerdo con la figura 22.22, los cuatro electrones se acomodan en los orbitales *d* (d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}) de menor energía, así que habrá un total de dos espines desapareados.

Problema similar: 22.35.

Ejercicio ¿Cuántos espines desapareados hay en $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$? (El H_2O es un ligando de campo débil.)

Complejos tetraédricos y cuadrados planos

Hasta ahora, se ha puesto énfasis en los complejos octaédricos. El desdoblamiento de los niveles de energía del orbital *d* en otros complejos —tetraédricos y cuadrados planos—

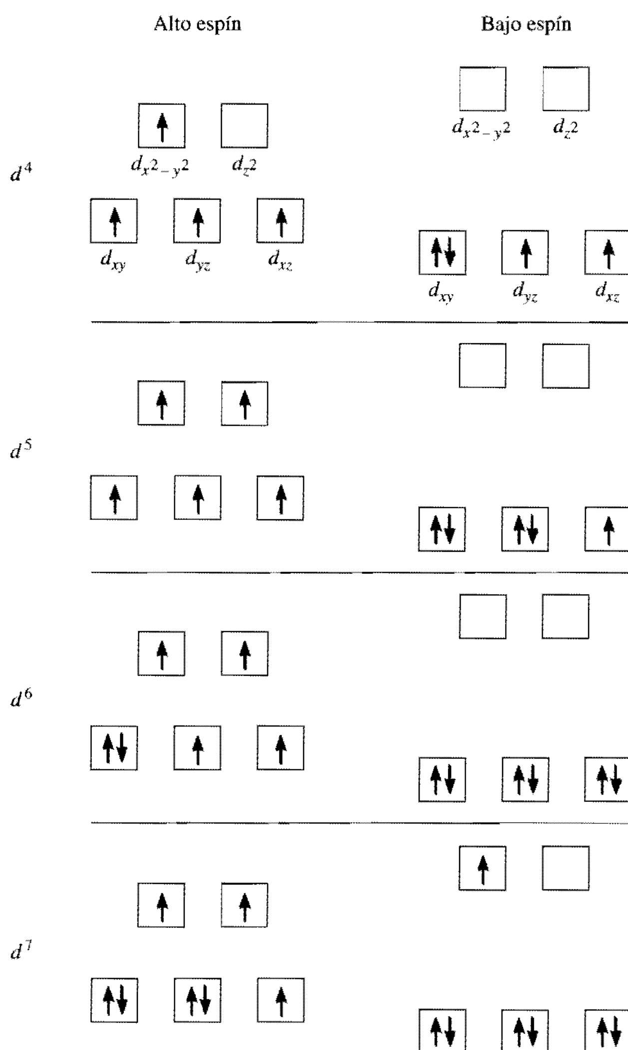


FIGURA 22.22 *Diagramas de orbitales de los complejos octaédricos de alto y bajo espín, correspondientes a las configuraciones electrónicas d^4, d^5, d^6, d^7. Esta distinción no se puede hacer para los orbitales d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 y d^{10}.*

también se explica de manera satisfactoria con la teoría del campo cristalino. De hecho, el patrón de desdoblamiento de un ion tetraédrico es exactamente opuesto al de un complejo octaédrico. En este caso, los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} están más dirigidos hacia los ligandos y, por tanto, tienen más energía que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} (figura 22.23). La mayoría de los complejos tetraédricos es de alto espín y, al parecer, la estructura tetraédrica reduce la magnitud de las interacciones metal-ligando, que da como resultado un valor menor de Δ. Ésta es una suposición razonable considerando que un complejo tetraédrico tiene un menor número de ligandos.

Como se aprecia en la figura 22.24, el patrón de desdoblamiento de los complejos cuadrados planos es el más complicado. Es claro que el orbital $d_{x^2-y^2}$ posee la energía más alta (como en el caso del octaedro), seguido del orbital d_{xy}. Sin embargo, no es posible determinar la posición relativa de los orbitales d_{z^2}, d_{xz} y d_{yz} por simple inspección, sino que debe calcularse.

22.6 Reacciones de los compuestos de coordinación

Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio (o sustitución) de ligando cuando están en disolución. Las velocidades de estas reacciones son muy variables, según la naturaleza del ion metálico y de los ligandos.

Cuando se estudian las reacciones de intercambio de ligandos, conviene distinguir entre la estabilidad de un ion complejo y su tendencia a reaccionar, y que se conoce como *labilidad cinética.* La estabilidad en este contexto es una propiedad termodinámica, que se mide en función de la constante de formación K_f de la especie (véase la página 684). Por ejemplo, se dice que el ion complejo tetracianoniquelato(II) es estable porque tiene una constante de formación muy grande ($K_f \approx 1 \times 10^{30}$).



$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$$

Utilizando iones cianuro marcados con el isótopo radiactivo ^{14}C, los químicos han demostrado que el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ experimenta un intercambio rápido de ligando en disolución. En cuanto las especies se mezclan, se establece el siguiente equilibrio:



$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4{}^*CN^- \rightleftharpoons [Ni({}^*CN)_4]^{2-} + 4CN^-$$

donde el asterisco denota un átomo de ^{14}C. Los complejos como el ion tetracianoniquelato(II) se denominan ***complejos lábiles*** porque *experimentan reacciones rápidas de intercambio de ligandos.* Por consiguiente, una especie termodinámicamente estable, es decir, que tiene una constante de formación grande, no es necesariamente inerte. (En la

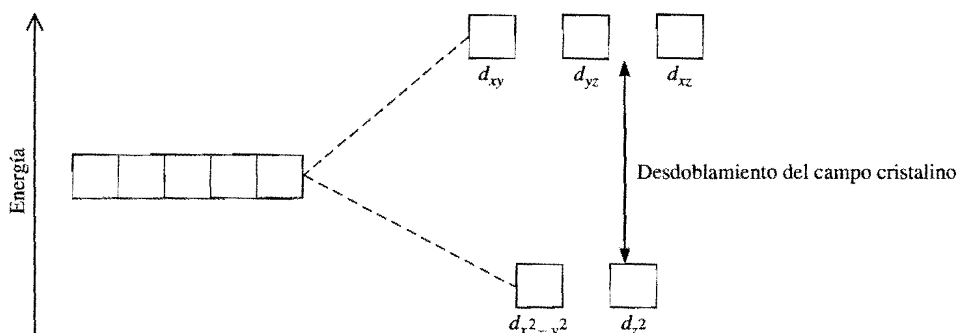


FIGURA 22.23 *Desdoblamiento del campo cristalino entre orbitales* d *en un complejo tetraédrico.*

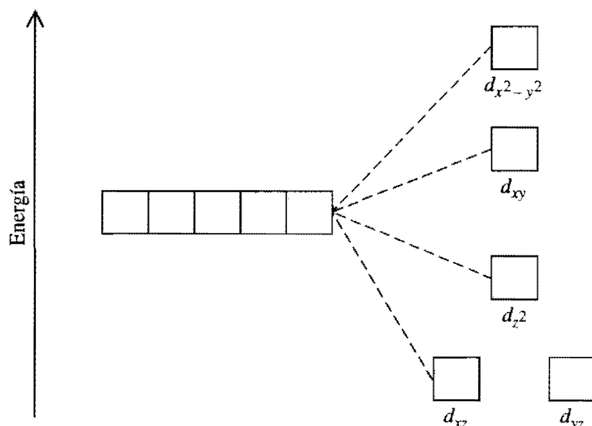


FIGURA 22.24 *Diagrama de niveles de energía en un complejo cuadrado-plano. Como hay más de dos niveles de energía, el desdoblamiento del campo cristalino no se puede definir como se haría para los complejos tetraédricos y octaédricos.*

sección 13.4 se vio que cuanto menor es la energía de activación, mayor será la constante de velocidad y, por tanto, mayor la velocidad.)

El $Co[(NH_3)_6]^{3+}$ es un complejo termodinámicamente *inestable* en disolución ácida. La constante de equilibrio de la reacción siguiente es cercana a 1×10^{20}:



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H^+ + 6H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la concentración del ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ es muy baja. Sin embargo, se necesitan varios días para que la reacción se complete debido a la poca reactividad del ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Así que éste es un ***complejo inerte***, *un ion complejo que experimenta reacciones de intercambio muy lentas* (del orden de horas o incluso días). Este ejemplo muestra que una especie termodinámicamente inestable no necesariamente es reactiva. La velocidad de reacción está determinada por la energía de activación, que en este caso es alta.

La mayoría de los iones complejos que contienen Co^{3+}, Cr^{3+} y Pt^{2+} son cinéticamente inertes. Como intercambian ligandos de manera muy lenta, se pueden estudiar con facilidad en disolución. Lo que se conoce acerca de los enlaces, estructuras e isomería de los compuestos de coordinación proviene, en gran medida, del estudio de estos compuestos.

22.7 Aplicaciones de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación se encuentran en los sistemas vivos; también tienen muchas aplicaciones en la industria, la medicina y en el hogar. En este apartado y en la sección La química en acción de la página 898 se describen algunos ejemplos.

Metalurgia

La extracción de la plata y el oro mediante la formación de complejos de cianuro (página 848) y la purificación de níquel (página 818) a través de la conversión del metal en un compuesto gaseoso, $Ni(CO)_4$, son ejemplos típicos de la aplicación de los compuestos de coordinación en los procesos metalúrgicos.

Agentes quelantes terapéuticos

Antes se mencionó que el agente quelante EDTA se emplea en el tratamiento del envenenamiento por plomo. Algunos compuestos que contienen platino pueden ser eficaces

La química en acción

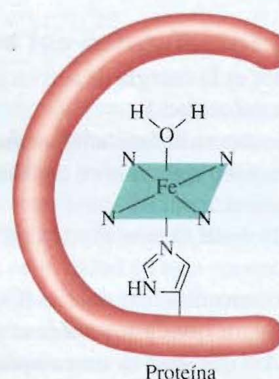
Compuestos de coordinación en los sistemas vivos

Los compuestos de coordinación desempeñan funciones importantes en animales y plantas. Son esenciales para el almacenamiento y transporte de oxígeno, como agentes que transfieren electrones, como catalizadores y para la fotosíntesis. Aquí se estudiarán los compuestos de coordinación que contienen hierro y magnesio.

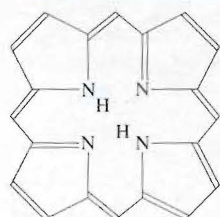
La hemoglobina es, quizá, la proteína más estudiada de todas por su función primordial como acarreadora de oxígeno para los procesos metabólicos. La molécula de hemoglobina está formada por cuatro cadenas largas plegadas llamadas *subunidades*. La hemoglobina transporta el oxígeno en la sangre desde los pulmones hacia los tejidos, donde lo transfiere a la mioglobina. Esta proteína está constituida por una sola subunidad y almacena el oxígeno necesario para los procesos metabólicos en el músculo.

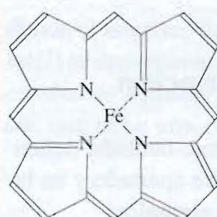
La molécula de porfina es una parte importante de la estructura de la hemoglobina. Al coordinarse con un metal, se desplazan los iones H^+ que están unidos a dos de los cuatro átomos de nitrógeno de la porfina. Los complejos derivados de la porfina se conocen como *porfirinas*, y a la combinación de hierro y porfirina se le denomina grupo *hemo*. El hierro del grupo hemo tiene un número de oxidación de +2; está coordinado con los cuatro átomos de nitrógeno del grupo porfina y con un átomo de nitrógeno donador que forma parte de un ligando unido a la proteína. El sexto ligando es una molécula de agua, que se une al ion Fe^{2+} del otro lado del anillo para completar el complejo octaédrico. A esta molécula de hemoglobina se le llama *desoxihemoglobina*, e imparte un tinte azul a la sangre venosa. El ligando agua puede reemplazarse con facilidad por el oxígeno molecular para formar la oxihemoglobina roja que se encuentra en la sangre arterial. Cada subunidad de la hemoglobina contiene un grupo hemo, de modo que cada molécula se puede unir con cuatro moléculas de O_2.

Existen tres estructuras posibles para la oxihemoglobina. Por muchos años, no estuvo claro cuál era la disposición exacta de la molécula de oxígeno con res-

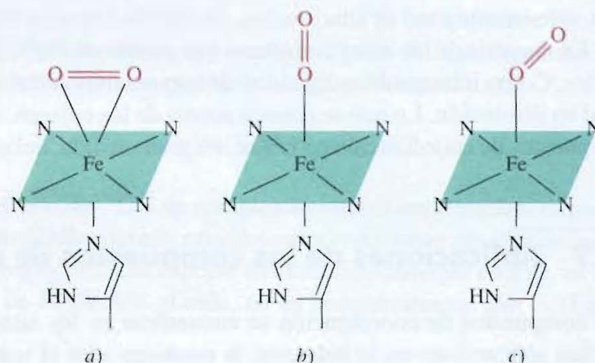


El grupo hemo de la hemoglobina. El ion Fe^{2+} está coordinado con los átomos de nitrógeno del grupo hemo. El ligando que está abajo de la porfirina es el grupo histidina, que forma parte de la hemoglobina. El sexto ligando es una molécula de agua.





Estructuras simplificadas de la molécula de porfina y del complejo Fe^{2+}-porfirina. Las líneas interrumpidas representan los enlaces covalentes coordinados.



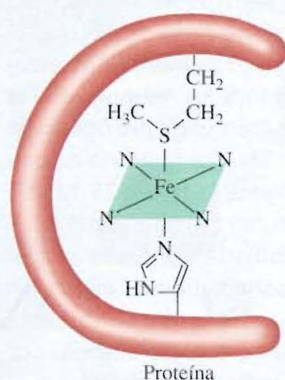
Tres formas distintas en que se puede unir el oxígeno molecular al grupo hemo de la hemoglobina. La estructura a) tendría un número de coordinación de 7, que es poco factible para los complejos de Fe(II). Aunque la disposición final en b) parece ser la más factible, las evidencias indican que la estructura c) es la correcta.

pecto al grupo porfirina. Gran parte de la evidencia experimental sugiere que el enlace entre los átomos de O y Fe está doblado con respecto al grupo hemo.

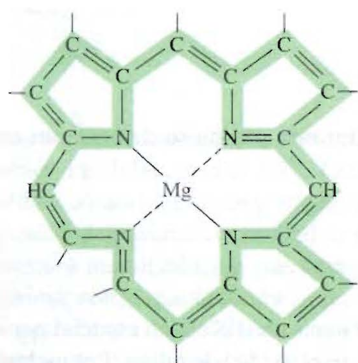
El grupo porfirina es un agente quelante muy eficaz, así que no es de sorprender que se encuentre en varios sistemas biológicos. El complejo hierro-hemo está presente en otro tipo de proteínas conocidas como *citocromos*, donde el hierro forma un complejo octaédrico. Sin embargo, como los grupos histidina y metionina están fuertemente unidos al ion metálico, el oxígeno u otros ligandos no pueden desplazarlos. Por esta razón, los citocromos funcionan como acarreadores de electrones, esenciales para los procesos metabólicos. En los citocromos, el hierro experimenta rápidas reacciones redox reversibles:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$



El grupo hemo del citocromo c. Los ligandos que están arriba y debajo de la porfirina son los grupos metionina e histidina de la proteína, respectivamente.



Estructura de la porfirina de la clorofila. Las líneas punteadas representan los enlaces covalentes coordinados. La parte de la molécula con electrones deslocalizados se muestra en color.

que se acoplan a la oxidación de moléculas orgánicas como los carbohidratos.

La molécula de clorofila, esencial para la fotosíntesis en las plantas, también contiene el anillo porfirina, pero en este caso el ion metálico es el Mg^{2+} en lugar del Fe^{2+}.



Al fondo de la celda se aprecia el color verde de la clorofila. Las moléculas de clorofila absorben el rayo de luz que entra por arriba. Parte de la energía de la luz absorbida se emite como fluorescencia en la región roja del espectro visible. La fluorescencia es la emisión de radiación electromagnética por un átomo o una molécula, de manera particular en la región visible, tras la absorción inicial de un fotón.

La química en acción

Cisplatino: el fármaco anticancerígeno

A veces, la suerte influye en los avances científicos importantes. Sin embargo, para obtener el máximo provecho posible, se requiere de la agudeza y el talento de una persona experimentada que pueda reconocer la trascendencia de un descubrimiento por azar. Éste fue el caso del biofísico Barnett Rosenberg, en 1964, cuando estaba estudiando el efecto del campo eléctrico en el crecimiento de bacterias. Al suspender un cultivo bacteriano entre dos electrodos de platino, Rosenberg y su grupo de investigación de la Universidad Estatal de Michigan, encontraron que las bacterias dejaban de dividirse una hora después de pasar corriente eléctrica a través del cultivo. No fue difícil para el grupo determinar que una sustancia con platino extraída del cultivo era la responsable de inhibir la división celular.



El cisplatino, un compuesto de color amarillo brillante que se administra a los pacientes que tienen cáncer.

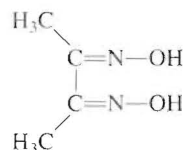
Rosenberg dedujo que ese compuesto podría servir como anticancerígeno, ya que el cáncer implica una división sin control de las células transformadas, por lo que se dio a la tarea de identificar este compuesto. Debido a que durante la electrólisis se encuentran presentes iones cloruro y amoniaco en solución, Rosenberg sintetizó varios compuestos de platino que contenían amoniaco y cloro. El compuesto que demostró ser más efectivo para inhibir la división celular fue el *cis*-diaminodicloroplatino(II)$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, también conocido como cisplatino.

El mecanismo de acción del cisplatino implica una quelación del DNA (ácido desoxirribonucleico), la molécula que contiene la información genética. Durante la división celular, el DNA de doble hebra se separa en dos hebras sencillas, las cuales deben copiarse fielmente para que las nuevas células sean idénticas a la célula progenitora. Los estudios de rayos X muestran que el cisplatino se une al DNA formando uniones entrecruzadas en una *misma* hebra, donde se reemplazan los dos cloruros del cisplatino por átomos de nitrógeno de las bases de guanina adyacentes. (La guanina es una de las cuatro bases del DNA, véase la figura 25.17.) En consecuencia, la estructura doble helicoidal del DNA adopta una configuración doblada donde se une el compuesto. Los científicos suponen que esta distorsión en la estructura es un factor clave para inhibir la replicación. La célula dañada es destruida después por el sistema inmunológico del organismo. Para que el

para inhibir el crecimiento de células cancerosas. En esta página se describe un caso específico.

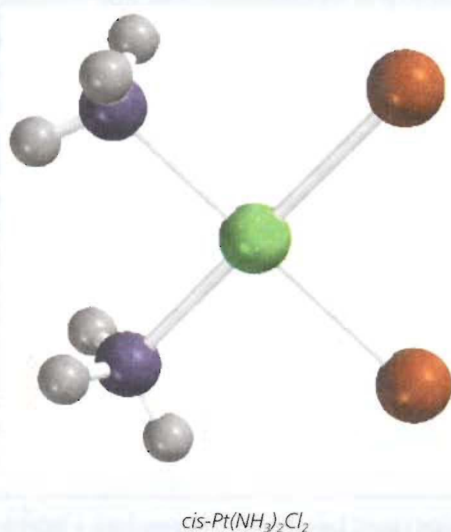
Análisis químico

Aunque el EDTA tiene gran afinidad por numerosos iones metálicos (en especial por los iones con carga +2 y +3), otros quelatos tienen más selectividad de unión. Por ejemplo, la dimetilglioxima,

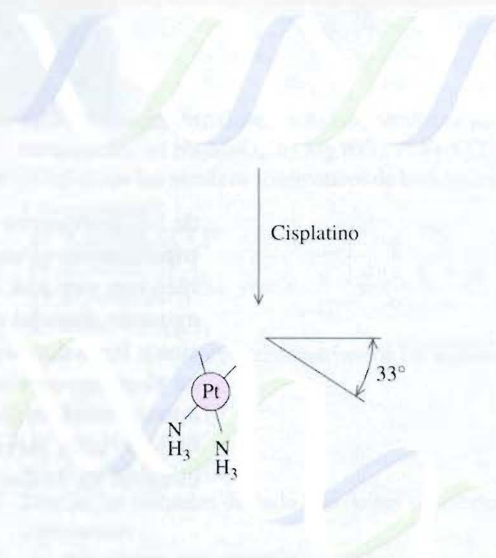


cisplatino pueda unirse al DNA, los dos átomos de Cl deben estar en el mismo lado del complejo, ya que el isómero *trans* no tiene efecto anticancerígeno.

Por desgracia, el cisplatino produce efectos colaterales peligrosos, como daño renal grave. Por esta razón, la investigación actual está dirigida a la búsqueda de compuestos relacionados que destruyan las células cancerosas pero que sean menos nocivos para los tejidos sanos.

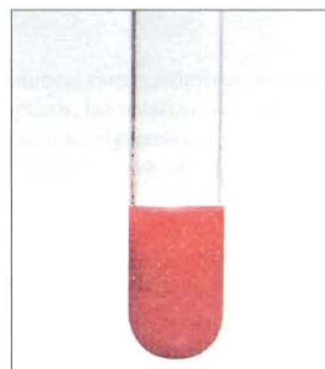


cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$



El cisplatino destruye la capacidad de reproducción de las células cancerosas al cambiar la configuración de su DNA. El compuesto se une en dos sitios de una misma hebra de DNA; esa parte de la molécula se dobla formando un ángulo de 33° respecto del resto de la hebra.

forma un sólido insoluble de color rojo ladrillo con el Ni^{2+} y un sólido amarillo brillante, también insoluble, con el Pd^{2+}. Estos colores característicos se utilizan en el análisis cualitativo para identificar el níquel y el paladio. Asimismo, con un análisis gravimétrico es posible determinar la cantidad de iones presentes (véase la sección 4.6) de la siguiente manera: a una disolución que contenga iones Ni^{2+} se le agrega un exceso de dimetilglioxima, con lo que se forma un precipitado rojo ladrillo. El precipitado se filtra, se seca y se pesa. Si se conoce la fórmula del complejo (figura 22.25), se calcula con facilidad la cantidad de níquel presente en la disolución original.



Dimetilglioxima de níquel.

Detergentes

La acción limpiadora de los jabones en el agua dura está limitada por la reacción de los iones Ca^{2+} en el agua con las moléculas de jabón, debido a que se forman sales insolubles o grumos. Este problema se resolvió a finales de la década de 1940, cuando la industria

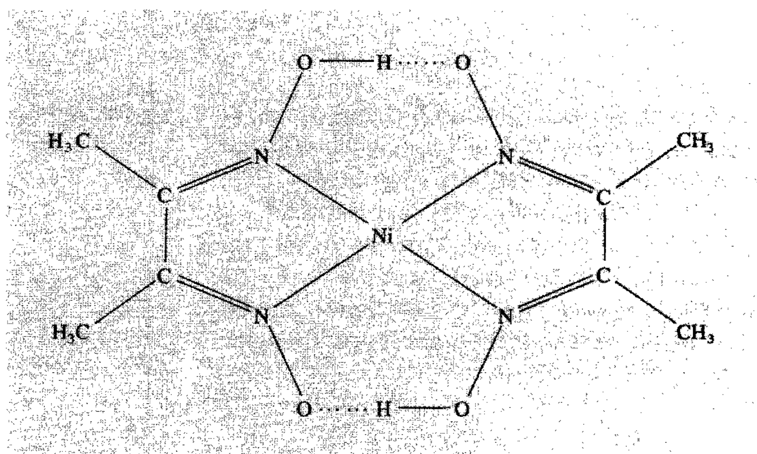
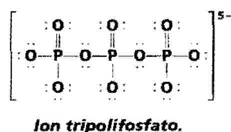


FIGURA 22.25 *Estructura de la dimetilglioxima de níquel. Observe que toda la estructura se estabiliza por enlaces de hidrógeno.*



Ion tripolifosfato.

de los detergentes introdujo un "ablandador" a base de tripolifosfato de sodio. El ion tripolifosfato es un quelante de Ca^{2+} eficaz debido a que forma complejos solubles estables con este ion. Sin embargo, como los fosfatos son nutrientes para las plantas, las aguas de desecho contaminadas con fosfatos promueven el crecimiento de algas en los ríos y lagos donde se descargan. Como consecuencia, disminuye la cantidad de oxígeno en el agua y mueren muchos organismos acuáticos. Para evitar este proceso conocido como *eutroficación*, muchos países prohibieron desde 1970 el uso de detergentes con fosfato, y los fabricantes tuvieron que cambiar la composición de sus productos para eliminar los fosfatos.

Ecuaciones clave

- $\Delta = h\nu$ (22.1) Ecuación para calcular el desdoblamiento del campo cristalino.

Resumen de hechos y conceptos

1. Por lo general, los metales de transición tienen los orbitales *d* incompletos y tienden a formar complejos. Los compuestos que contienen iones complejos se denominan compuestos de coordinación.
2. Los metales de transición de la primera serie (del escandio al cobre) son los metales de transición más comunes; sus propiedades químicas son características, en muchos aspectos, de todo el grupo.
3. Los iones complejos se componen de un ion metálico rodeado por ligandos. Cada uno de los átomos donadores de los ligandos contribuye con un par de electrones para el ion metálico central en el complejo.
4. Los compuestos de coordinación pueden mostrar isomería óptica y (o) geométrica.
5. La teoría del campo cristalino explica la formación de enlaces en los complejos en términos de interacciones electrostáticas. De acuerdo con esta teoría, en un complejo octaédrico los orbitales *d* se desdoblan en dos orbitales de alta energía y tres orbitales *d* de baja energía. La diferencia de energía entre estos dos conjuntos de orbitales *d* es el desdoblamiento del campo cristalino.
6. Los ligandos de campo fuerte inducen un gran desdoblamiento del campo cristalino, mientras que los ligandos de campo débil provocan un desdoblamiento menor. Los espines electrónicos tienden a ser paralelos con ligando de campo débil, y apareados con los ligandos de campo fuerte, donde se invierte más energía para promover los electrones a orbitales *d* superiores.
7. Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio de ligandos en disolución.
8. Los compuestos de coordinación tienen muchas aplicaciones en distintas áreas, por ejemplo, como antídotos en el envenenamiento por metales y en el análisis químico.

Palabras clave

Agente quelante, p. 884
Átomo donador, p. 883
Complejo inerte, p. 897
Complejo lábil, p. 896
Compuesto de coordinación, p. 882
Desdoblamiento del campo cristalino (Δ), p. 891
Enantiómeros, p. 889
Estereoisómeros, p. 887
Isómeros geométricos, p. 887
Isómeros ópticos, p. 888
Ligando, p. 883
Mezcla racémica, p. 889
Número de coordinación, p. 883
Polarímetro, p. 889
Quiral, p. 888
Serie espectroquímica, p. 894

Preguntas y problemas

Propiedades de los metales de transición

Preguntas de repaso

22.1 ¿Qué diferencia hay entre un metal de transición y uno representativo?

22.2 ¿Por qué el zinc no se clasifica como un metal de transición?

22.3 Explique por qué el radio atómico disminuye de manera gradual del escandio al cobre.

22.4 Sin consultar el texto, escriba las configuraciones electrónicas del estado fundamental de los metales de transición de la primera serie. Explique las anomalías.

22.5 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes iones: V^{5+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}.

22.6 ¿Por qué los metales de transición tienen más estados de oxidación que los demás elementos?

22.7 Indique los estados de oxidación máximos del escandio al cobre.

22.8 ¿Por qué el cromo parece ser menos reactivo que lo que sugiere su potencial estándar de reducción?

Compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.9 Defina los siguientes términos: compuesto de coordinación, ligando, átomo donador, número de coordinación, agente quelante.

22.10 Describa la interacción entre un átomo donador y uno metálico en función de una reacción ácido-base de Lewis.

Problemas

22.11 Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[Co(en)_2(H_2O)CN]^{2+}$. *a*) en es la abreviatura de ____. *b*) El número de oxidación del Co es ____. *c*) El número de coordinación del Co es ____. *d*) _____ es un ligando bidentado.

22.12 Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. *a*) El número de oxidación del Cr es ____. *b*) El número de coordinación del Cr es ___. *c*) ___ es un ligando bidentado.

22.13 Dé los números de oxidación de los metales en las siguientes especies: *a*) $K_3[Fe(CN)_6]$, *b*) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, *c*) $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

22.14 Dé los números de oxidación de los metales en las siguientes especies: *a*) Na_2MoO_4, *b*) $MgWO_4$, *c*) $Fe(CO)_5$.

22.15 ¿Cuáles son los nombres sistemáticos de los siguientes iones y compuestos?
a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
b) $[Cr(NH_3)_3]Cl_3$
c) $[Co(en)_2Br_2]^+$
d) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

22.16 ¿Cuáles son los nombres sistemáticos de los siguientes iones y compuestos?
a) $[cis\text{-}Co(en)_2Cl_2]^+$
b) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
c) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

22.17 Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes iones y compuestos:
a) tetrahidrooxozincato(II),
b) cloruro de pentaacuoclorocromo(III),
c) tetrabromocuprato(II),
d) etilendiaminotetraacetatoferrato(II).

22.18 Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes iones y compuestos:
a) bis(etilendiamino)diclorocromo(III),
b) pentacarbonilhierro(0),
c) tetracianocuprato(II) de potasio,
d) cloruro de tetraaminoacuoclorocobalto(III).

Estructura de los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.19 Defina los siguientes términos: estereoisómeros, isómeros geométricos, isómeros ópticos, luz polarizada en un plano.

22.20 Indique cuál de las estructuras siguientes puede mostrar isomería geométrica: *a*) lineal, *b*) cuadrada plana, *c*) tetraédrica, *d*) octaédrica.

22.21 ¿Qué determina que una molécula sea quiral? ¿Cómo se mide la quiralidad de una molécula con el polarímetro?

22.22 Explique los siguientes términos: *a*) enantiómeros, *b*) mezclas racémicas.

Problemas

22.23 El ion complejo $[Ni(CN)_2Br_2]^{2-}$ tiene una geometría cuadrada plana. Dibuje las estructuras de los isómeros geométricos de este complejo.

22.24 ¿Cuántos isómeros geométricos hay en las siguientes especies? *a*) $[Co(NH_3)_2Cl_4]^-$, *b*) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

22.25 Dibuje las estructuras de todos los isómeros geométricos y ópticos de cada uno de los siguientes complejos de cobalto:
a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
b) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$
c) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$

22.26 Dibuje las estructuras de todos los isómeros geométricos y ópticos de cada uno de los siguientes complejos de cobalto:
a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$,
b) $[Co(en)_3]^{3+}$

El enlace en los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.27 Describa de manera breve la teoría del campo cristalino.

22.28 Defina los siguientes términos: desdoblamiento del campo cristalino, complejo de alto espín, complejo de bajo espín, serie espectroquímica.

22.29 ¿A qué se debe el color en un compuesto de coordinación?

22.30 Los compuestos que contienen el ion Sc^{3+} son incoloros, mientras que los que contienen el ion Ti^{3+} sí tienen color. Explique esto.

22.31 ¿Qué factores determinan que un complejo sea diamagnético o paramagnético?

22.32 Para el mismo tipo de ligandos, explique por qué el desdoblamiento del campo cristalino para un complejo octaédrico siempre es superior al desdoblamiento para un complejo tetraédrico.

Problemas

22.33 El ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$, que tiene una geometría cuadrada plana, es diamagnético, mientras que el ion $[NiCl_4]^{2-}$, que tiene una geometría tetraédrica, es paramagnético. Dibuje los diagramas del desdoblamiento del campo cristalino para estos dos complejos.

22.34 Los complejos de los metales de transición que contienen ligandos de CN^- a menudo son de color amarillo, mientras que los que contienen ligandos de H_2O casi siempre son azules o verdes. Explique esto.

22.35 Prediga cuántos electrones no apareados existen en los siguientes iones complejos: *a*) $[Cr(CN)_6]^{4-}$, *b*) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

22.36 La absorción máxima para el ion complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se encuentra a 470 nm. *a*) Prediga el color del complejo y *b*) calcule el desdoblamiento del campo cristalino en kJ/mol.

22.37 De cada uno de los pares siguientes, elija el complejo que absorbe luz a una mayor longitud de onda: *a*) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; *b*) $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; *c*) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$.

22.38 Si se prepara una disolución disolviendo 0.875 g de $Co(NH_3)_4Cl_3$ en 25.0 g de agua y se congela a −0.56°C. Calcule el número de moles de iones producidos cuando se disuelve 1 mol de $Co(NH_3)_4Cl_3$ en agua, y sugiera una estructura para el ion complejo presente en este compuesto.

Reacciones de los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.39 Defina los términos *a*) complejo lábil, *b*) complejo inerte.

22.40 Explique por qué una especie termodinámicamente estable puede ser químicamente reactiva y una especie termodinámicamente inestable puede ser inerte.

Problemas

22.41 El ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, se utiliza a veces para limpiar las manchas de óxido de lavabos y bañeras. Explique las reacciones químicas relacionadas con este proceso.

22.42 El complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es más lábil que el complejo $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Sugiera un experimento que demuestre que el complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es lábil.

22.43 Una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) es de color azul. Cuando se agrega una disolución acuosa de fluoruro de potasio, se forma un precipitado verde. Cuando en lugar de ésta se agrega una disolución acuosa de cloruro de potasio, se forma una disolución verde brillante. Explique lo que sucede en estos dos casos.

22.44 Cuando se agrega una disolución acuosa de cianuro de potasio a una disolución de sulfato de cobre(II), se forma un precipitado blanco soluble en un exceso de cianuro de potasio. El precipitado no se forma cuando se burbujea sulfuro de hidrógeno a la disolución en este punto. Explique esto.

22.45 Una disolución concentrada de cloruro de cobre(II) en agua es de color verde brillante. Cuando se diluye con agua, la disolución toma un color azul pálido. Explique esto.

22.46 En una disolución diluida de ácido nítrico, el Fe^{3+} reacciona con el ion tiocianato (SCN^-) y forma un complejo rojo oscuro:



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons H_2O + [Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$$

La concentración de equilibrio del complejo $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ se puede determinar al medir la intensidad del color de la disolución (con un espectrofotómetro). En un experimento se mezcló 1.0 mL de $Fe(NO_3)_3$ 0.20 *M* con 1.0 mL de KSCN 1.0×10^{-3} *M* y 8.0 mL de HNO_3 diluido. El color de la disolución, medido de manera cuantitativa, indicó que la concentración del complejo $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ era 7.3×10^{-5} *M*. Calcule la constante de formación del complejo $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

Problemas adicionales

22.47 Cuando los metales de transición de la primera serie se leen de izquierda a derecha, el estado de oxidación +2 se vuelve más estable que el estado +3. ¿Por qué?

22.48 ¿Cuál agente oxidante es más fuerte, Mn^{3+} o Cr^{3+}? Explique su respuesta.

22.49 La unión del monóxido de carbono con el Fe de la hemoglobina es unas 200 veces más fuerte que la del oxígeno. A esto se debe la toxicidad del CO. El enlace sigma metal-ligando se forma cuando el átomo donador cede un par de electrones no compartidos a un orbital vacío sp^3d^2 del Fe. *a*) Tomando en cuenta las electronegatividades, ¿cabría es-

perar que los átomos de C u O formen un enlace con el Fe? *b*) Dibuje un diagrama que muestre el solapamiento de los orbitales que participan en el enlace.

22.50 ¿Cuáles son los estados de oxidación de Fe y Ti en el mineral ilmenita, $FeTiO_3$? (*Sugerencia*: busque las energías de ionización de Fe y Ti en la tabla 22.1; la cuarta energía de ionización del Ti es 4 180 kJ/mol.)

22.51 Un estudiante preparó un complejo de cobalto que presenta una de las siguientes estructuras: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, o $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Explique cómo podría saber cuál compuesto preparó haciendo un experimento de conductancia eléctrica. Para comparar, el estudiante cuenta con tres electrólitos fuertes –NaCl, $MgCl_2$ y $FeCl_3$.

22.52 El análisis químico muestra que la hemoglobina contiene 0.34% de Fe en masa. ¿Cuál es la mínima masa molar posible de la hemoglobina? La masa real de la hemoglobina es de casi 65 000 g. ¿Cómo explicaría la discrepancia entre el valor mínimo que usted encuentra y el valor real?

22.53 Explique los siguientes hechos: *a*) El cobre y el hierro tienen varios estados de oxidación, mientras que el zinc tiene sólo uno. *b*) El cobre y el hierro forman iones coloridos, pero no el zinc.

22.54 En 1895, un estudiante preparó tres compuestos de coordinación que contenían cromo con las siguientes propiedades:

Fórmula	Color	Iones Cl^- en disolución por fórmula unitaria
a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Violeta	3
b) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Verde claro	2
c) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Verde oscuro	1

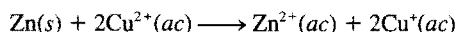
Escriba las fórmulas modernas de estos compuestos y sugiera un método para confirmar el número de iones Cl^- presentes en cada disolución. (*Sugerencia*: algunos de los compuestos pueden existir como hidratos.)

22.55 La constante de formación de la reacción $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ es 1.5×10^7 y la de la reacción $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ es 1.0×10^{21} a 25°C (véase la tabla 16.3). Calcule la constante de equilibrio y el $\Delta G°$ a 25°C de la reacción:



$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN_2)]^- + 2NH_3$$

22.56 A partir de los potenciales estándar de reducción que se dan en la tabla 19.1 para Zn/Zn^{2+} y Cu^+/Cu^{2+}, calcule el $\Delta G°$ y la constante de equilibrio de la reacción:



$$Zn(s) + 2Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2Cu^+(ac)$$

22.57 Utilice los potenciales estándar de reducción de la tabla 19.1 y consulte el *Handbook of Chemistry and Physics* (*Manual de química y física*) para demostrar que la siguiente reacción es favorable en condiciones de estado estándar:



$$2Ag(s) + Pt^{2+}(ac) \longrightarrow 2Ag^+(ac) + Pt(s)$$

¿Cuál es la constante de equilibrio de esta reacción a 25°C?

22.58 El complejo de Co^{2+}–porfirina es más estable que el de Fe^{2+}–porfirina. ¿Por qué entonces el hierro es el ion metálico de la hemoglobina (así como de otras proteínas que contienen el grupo hemo)?

22.59 ¿Cuáles son las diferencias entre los isómeros geométricos y los ópticos?

22.60 La oxihemoglobina es de color rojo brillante, mientras que la desoxihemoglobina es púrpura. Demuestre que la diferencia de color se puede explicar de manera cualitativa si se toman como base los complejos de alto y bajo espín. (*Sugerencia*: el O_2 es un ligando de campo fuerte; véase La química en acción, en la página 898)

22.61 Los iones Mn^{2+} hidratados son prácticamente incoloros (véase la figura 22.21), aunque poseen cinco electrones 3*d*. Explique por qué. (*Sugerencia*: las transiciones electrónicas en las que cambia el número de electrones no apareados no suceden fácilmente.)

22.62 ¿Cuáles de los siguientes cationes hidratados son incoloros: $Fe^{2+}(ac)$, $Zn^{2+}(ac)$, $Cu^+(ac)$, $Cu^{2+}(ac)$, $V^{5+}(ac)$, $Ca^{2+}(ac)$, $Co^{2+}(ac)$, $Sc^{3+}(ac)$, $Pb^{2+}(ac)$? Explique sus opciones.

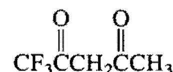
22.63 Por lo general, las disoluciones acuosas de $CoCl_2$ son de color rosa o azul pálido. Las concentraciones y temperaturas bajas favorecen la forma rosa, mientras que las condiciones opuestas favorecen la forma azul. Al añadir ácido clorhídrico a una disolución rosa de $CoCl_2$, la disolución se torna azul, y el color rosa se restablece al añadir $HgCl_2$. Dé una explicación para estas observaciones.

22.64 Sugiera un método que le permita distinguir entre los isómeros *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ y *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$.

22.65 Se proporcionan dos disoluciones que contienen $FeCl_2$ y $FeCl_3$ de la misma concentración. Una de ellas es de color amarillo pálido y la otra, marrón. Identifique estas disoluciones considerando sólo el color.

22.66 En la etiqueta de una mayonesa de cierta marca se indica que contiene EDTA como conservador. ¿De qué manera previene el EDTA la descomposición de la mayonesa?

22.67 El compuesto 1,1,1-trifluoroacetilacetona (tfa) es un ligando bidentado:



Forma un complejo tetraédrico con Be^{2+} y un complejo cuadrado plano con el Cu^{2+}. Dibuje las estructuras de estos iones complejos e identifique el tipo de isomería que presentan.

Respuestas a los ejercicios

22.1 K: +1; Au: +3. **22.2** Cloruro de tetraacuodiclorocromo(III). **22.3** $[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$. **22.4** 5.



Misterio químico

Datación de las pinturas con azul de Prusia

En 1995, un donador anónimo regaló una pintura titulada *Retrato de una mujer de la nobleza* al Museo de Arte Antiguo de Amherst, Massachusetts. La pintura era un pequeño retablo en madera que representaba a una joven desconocida de ascendencia noble. Como fondo tenía un papel tapiz azul con motivos dorados de flor de lis encima de un revestimiento de madera, característico de las pinturas de cuerpo entero del Renacimiento. El rico vestuario y la insignia real de Francia sugerían que la joven era miembro de la corte real, si no es que de la familia real. La pintura se atribuía a la escuela del pintor de la corte, François Clouet (1522-1572).

Mientras estuvo en posesión del donante, un gato arañó la pintura. Al restaurador de arte que se le pidió repararla, le pareció sospechosa la pintura azul en el sombrero de la joven y en el papel tapiz. El análisis posterior de muestras microscópicas de la pintura reveló que el pigmento era azul de Prusia (ferrocianuro férrico, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), un compuesto de coordinación descubierto entre 1704 y 1707 por un alemán que fabricaba pigmentos.

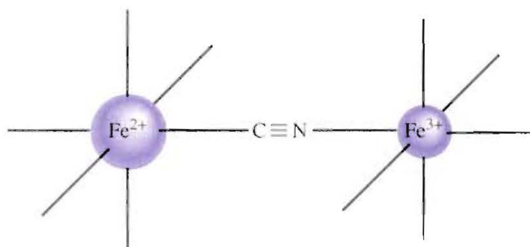
Antes del descubrimiento del azul de Prusia, los pintores disponían de tres pigmentos azules: el cobre azul o azurita $[Cu_3(OH)_2(CO_3)_2]$, el esmalte (un complejo de cobalto y un compuesto arsenical) y el azul ultramarino, que tiene la fórmula compleja $CaNa_7Al_6Si_6O_{24}SO_4$. Pronto, el azul de Prusia se volvió muy valioso entre los pintores por la intensidad y transparencia de su color, y se le encuentra mucho en las pinturas realizadas poco después de 1700.

En el azul de Prusia, el ion Fe^{2+} está unido al átomo de carbono del grupo cianuro en una disposición octaédrica, y cada ion Fe^{3+} está unido al grupo cianuro a través del átomo de nitrógeno en una simetría octaédrica semejante. En esta forma, el grupo cianuro funciona como ligando bidentado, como se muestra abajo:

El color azul del pigmento se debe a la llamada *transferencia de carga intervalencia* entre los iones metálicos. Si estos dos sitios del hierro se nombran como Fe_A^{2+} y



Retrato de una mujer de la nobleza.



Fe_B^{3+}, donde A y B denotan sitios diferentes definidos por los ligandos, la transferencia de un electrón desde el Fe^{2+} al Fe^{3+} se puede representar de la siguiente manera:



$$Fe_A^{2+}, Fe_B^{3+} \xrightarrow{h\nu} Fe_A^{3+}, Fe_B^{2+}$$

El término del lado derecho de la ecuación tiene más energía que el del lado izquierda, y el resultado es un nivel de energía y un esquema de absorción de luz semejantes a los que se representan en la figura 22.19.

El color característico del azul de Prusia fue lo que hizo sospechar al restaurador, y de inmediato hizo un análisis que estableció la fecha de la pintura después de 1704. Otro análisis del pigmento verde que se utilizó en las joyas, reveló que era una mezcla de azul de Prusia y amarillo limón (cromato de zinc, $ZnCrO_4$), un pigmento que se producía comercialmente a principios de 1850.

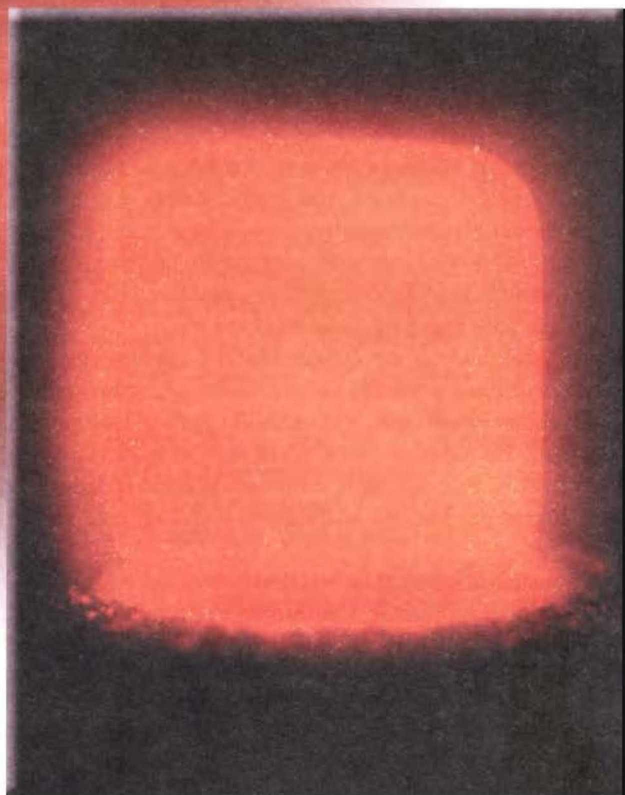
Así, el *Retrato de una mujer de la nobleza* ya no se atribuye a algún pintor del siglo XVI. Ahora se emplea en el museo para enseñar a los historiadores de arte acerca de los fraudes, falsificaciones y errores que se cometen al atribuir la autoría de las obras de arte.



El azul de Prusia se prepara mezclando una disolución de $FeCl_3$ con una de $K_4Fe(CN)_6$.

Pistas químicas

1. Dé el nombre sistemático del azul de Prusia. ¿En qué región del espectro visible absorbe luz la transferencia de carga intervalencia?
2. ¿Cómo se puede demostrar que el color azul de Prusia proviene de la transferencia de carga intervalencia y no de una transición dentro de un solo ion, tal como $Fe(CN)_6^{3-}$ o $Fe(CN)_6^{4-}$?
3. Escriba las fórmulas y dé los nombres sistemáticos del ferrocianuro ferroso y del ferricianuro férrico. ¿Puede haber transferencia de carga intervalencia en estos dos compuestos?
4. Desde el punto de vista cinético, el ion $Fe(CN)_6^{4-}$ es inerte, mientras que el ion $Fe(CN)_6^{3-}$ es lábil. Con esta información, ¿esperaría que el azul de Prusia fuera un compuesto de cianuro venenoso? Explique su respuesta.
5. Cuando se añade azul de Prusia a una disolución de NaOH, se forma un precipitado de color marrón anaranjado. Identifique el precipitado.
6. ¿De qué manera se puede utilizar la formación del azul de Prusia para distinguir entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en disolución?



El resplandor rojo del isótopo radiactivo plutonio-239. El color anaranjado se debe a la presencia de su óxido.

CAPÍTULO 23

Química nuclear

Introducción

La química nuclear estudia las reacciones que implican cambios en el núcleo atómico. Esta rama de la química comenzó con el descubrimiento de la radiactividad natural por Antoine Becquerel y creció con las investigaciones posteriores de Pierre y Marie Curie y otros científicos.

La química nuclear es cada vez más controversial en la actualidad. La oposición al empleo de la energía nuclear en la fabricación de bombas atómicas, bombas de hidrógeno y de neutrones se extiende también a su uso con fines pacíficos. La polémica surge, en parte, por la desconfianza en la seguridad de las plantas de energía nuclear y la dificultad para eliminar los desechos radiactivos. En este capítulo se estudiarán las reacciones nucleares, la estabilidad del núcleo atómico, la radiactividad y los efectos de la radiación en los sistemas biológicos.

23.1 La naturaleza de las reacciones nucleares

Con excepción del hidrógeno (^1_1H), todos los núcleos contienen dos tipos de partículas fundamentales, los *protones* y los *neutrones*. Algunos núcleos son inestables, y espontáneamente emiten partículas y(o) radiación electromagnética (véase la sección 2.2). A este fenómeno se le llama *radiactividad*. Todos los elementos que tienen número atómico mayor de 83 son radiactivos. Por ejemplo, el isótopo de polonio, polonio-210 ($^{210}_{84}Po$), experimenta desintegración espontánea $^{206}_{82}Pb$ emitiendo una partícula α.

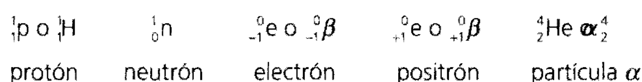
Existe otro tipo de radiactividad, conocida como ***transmutación nuclear**, que se origina al bombardear el núcleo con neutrones, protones y otros núcleos.* La conversión de $^{14}_{7}N$ $^{14}_{6}C$ y ^1_1H es un ejemplo de transmutación nuclear, y se genera cuando el isótopo de nitrógeno captura un neutrón (del Sol). En algunos casos, elementos más pesados se sintetizan a partir de elementos más ligeros. Este tipo de transmutación suele suceder en el espacio, pero también se puede lograr por medios artificiales, como se verá en la sección 23.4.

El decaimiento radiactivo y la transmutación nuclear son *reacciones nucleares*, que son muy distintas de las reacciones químicas ordinarias. Las diferencias entre estas reacciones se resumen en la tabla 23.1.

Balanceo de las ecuaciones nucleares

Con el fin de estudiar con cierta profundidad las reacciones nucleares, es preciso entender cómo se escriben y balancean sus ecuaciones. La escritura de una ecuación nuclear es algo distinta a la de las ecuaciones de las reacciones químicas. Además de escribir los símbolos de los distintos elementos químicos, también se deben indicar, de manera clara, los protones y neutrones que hay en *cada* especie.

Las partículas elementales se representan con los siguientes símbolos:



^1_1p o ^1_1H	^1_0n	$^{0}_{-1}e$ o $^{0}_{-1}\beta$	$^{0}_{+1}e$ o $^{0}_{+1}\beta$	^4_2He α^4_2
protón	neutrón	electrón	positrón	partícula α

De acuerdo con la notación empleada en la sección 2.3, el exponente denota el número de masa (el número total de neutrones y protones) y el subíndice representa el número atómico (el número de protones). Así, el "número atómico" de un protón es 1, porque sólo tiene un protón y, por lo mismo, el "número de masa" también es 1, porque carece de neutrones. Por otro lado, el "número de masa" de un neutrón es 1, pero su "número

Tabla 23.1 Comparación de las reacciones químicas con las reacciones nucleares

Reacciones químicas	Reacciones nucleares
1. Los átomos se reorganizan por la ruptura y formación de enlaces químicos.	1. Los elementos (o los isótopos de los mismos elementos) se convierten entre sí.
2. Sólo los electrones de los orbitales atómicos o moleculares participan en la ruptura y formación de enlaces.	2. Pueden participar protones, neutrones, electrones y otras partículas elementales.
3. Las reacciones se acompañan por la absorción o liberación de cantidades de energía relativamente pequeñas.	3. Las reacciones van acompañadas por la absorción o liberación de cantidades enormes de energía.
4. Las velocidades de reacción se ven afectadas por la temperatura, presión, concentración y catalizadores.	4. Las velocidades de reacción, por lo general, no se ven afectadas por la temperatura, la presión o los catalizadores.

atómico" es cero porque no hay protones. El "número atómico" de un electrón es −1 porque el electrón posee una carga negativa, y su número de masa es cero (porque no existen protones ni neutrones).

El símbolo ${}_{-1}^{0}e$ representa un electrón dentro de un orbital atómico o que proviene de él. El símbolo ${}_{-1}^{0}\beta$ representa un electrón que, aunque físicamente es idéntico a cualquier otro electrón, proviene de un núcleo (en un proceso de desintegración donde el neutrón se transforma en un protón y un electrón) y no de un orbital atómico. El ***positrón*** *tiene la misma masa que el electrón, pero tiene una carga de +1.* La partícula α tiene dos protones y dos neutrones, así que su número atómico es 2 y su número de masa es 4.

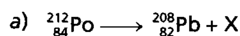
Al balancear cualquier ecuación nuclear se deben cumplir las siguientes reglas:

- El número total de protones y neutrones en los productos y reactivos debe ser el mismo (para conservar el número de masa).
- El número total de cargas nucleares en los productos y reactivos debe ser el mismo (para conservar el número atómico).

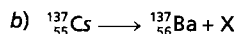


Si se conocen el número atómico y el número de masa de todas las especies de una ecuación nuclear, excepto una, la especie desconocida se puede identificar al aplicar estas reglas, como se verá en el ejemplo siguiente, en donde se muestra cómo se balancean las ecuaciones de desintegración nuclear.

Ejemplo 23.1 Balancear las siguientes ecuaciones nucleares (es decir, identificar el producto X):



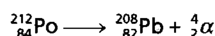
a) ${}_{84}^{212}Po \longrightarrow {}_{82}^{208}Pb + X$



b) ${}_{55}^{137}Cs \longrightarrow {}_{56}^{137}Ba + X$

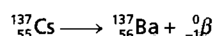
Razonamiento y solución En el balanceo de ecuaciones nucleares, observe que las sumas de los números atómicos y de los números de masa deben ser iguales en ambos lados de la flecha de la ecuación.

a) En el lado izquierdo, los números de masa y números atómicos son 212 y 84, respectivamente, y 208 y 82, respectivamente, en el lado derecho. Así que X debe tener un número de masa de 4 y un número atómico de 2, lo cual significa que es una partícula α. La ecuación balanceada es



$${}_{84}^{212}Po \longrightarrow {}_{82}^{208}Pb + {}_{2}^{4}\alpha$$

b) En este caso, el número de masa es el mismo en ambos lados de la ecuación, pero el número atómico del producto supera al del reactivo por una unidad. La única manera de producir este cambio es que un neutrón en el núcleo de Cs se transforme en un protón y un electrón; es decir, ${}_{0}^{1}n \longrightarrow {}_{1}^{1}p + {}_{-1}^{0}\beta$ (observe que este proceso no modifica el número de masa). Así, la ecuación balanceada es



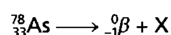
$${}_{55}^{137}Cs \longrightarrow {}_{56}^{137}Ba + {}_{-1}^{0}\beta$$

Aquí se utiliza la notación ${}_{-1}^{0}\beta$ porque el electrón proviene del núcleo.

Comentario Cabe señalar que en las ecuaciones de los incisos *a)* y *b)* están balanceadas las partículas nucleares, pero no las cargas eléctricas. Para balancearlas, se deben agregar dos electrones al lado derecho de la ecuación del inciso *a)* y expresar el bario como catión (Ba^+) en el inciso *b)*.

Problemas similares: 23.5, 23.6.

Ejercicio Identifique la especie X en la siguiente ecuación nuclear:



$${}_{33}^{78}As \longrightarrow {}_{-1}^{0}\beta + X$$

23.2 Estabilidad nuclear

El núcleo ocupa una porción muy pequeña del volumen total de un átomo, pero contiene la mayor parte de su masa porque allí residen los protones y neutrones. Al estudiar la estabilidad del núcleo atómico, conviene conocer algo acerca de su densidad, ya que esta propiedad refleja qué tan empaquetadas se hallan las partículas. Por ejemplo, suponga que un núcleo tiene un radio de 5×10^{-3} pm y una masa de 1×10^{-22} g. Estas cifras corresponden, aproximadamente, a un núcleo con 30 protones y 30 neutrones. Como la densidad = masa/volumen, es posible calcular el volumen a partir del radio conocido (el volumen de una esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$, donde r es el radio de la esfera). Primero se convierten las unidades de pm en cm, luego se calcula la densidad en g/cm^3:

$$r = 5 \times 10^{-3}\ \text{pm} \times \frac{1 \times 10^{-12}\ \text{m}}{1\ \text{pm}} \times \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}} = 5 \times 10^{-13}\ \text{cm}$$

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1 \times 10^{-22}\ \text{g}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1 \times 10^{-22}\ \text{g}}{\frac{4}{3}\pi (5 \times 10^{-13}\text{cm})^3}$$
$$= 2 \times 10^{14}\ \text{g/cm}^3$$

Para exagerar la casi incomprensible alta densidad, se ha sugerido que equivale a empaquetar la masa de todos los automóviles del mundo en un dedal.

Ésta es una densidad muy grande. La densidad más alta que se conoce para un elemento es de 22.6 g/cm^3, que corresponde al osmio (Os); así que el núcleo atómico es aproximadamente ¡9×10^{12} veces (o 9 billones de veces) más denso que el elemento más denso que se conoce!

La enorme densidad del núcleo nos lleva a preguntar qué es lo que mantiene fuertemente unidas a las partículas. De acuerdo con la *ley de Coulomb*, las cargas iguales se repelen y las cargas opuestas se atraen, y es fácil imaginar que exista una fuerte repulsión entre los protones, sobre todo si se considera que deben estar muy juntos. De hecho esto es lo que sucede; sin embargo, además de la repulsión, también hay atracciones de corto alcance entre los mismos protones, entre protones y neutrones, y entre los neutrones. La estabilidad de cualquier núcleo depende de la diferencia entre las fuerzas de repulsión culómbicas y las fuerzas de atracción de corto alcance. Si la repulsión es mayor que la atracción, el núcleo se desintegra y emite partículas y (o) radiación. Si las fuerzas de atracción predominan, el núcleo es estable.

El factor principal que determina la estabilidad del núcleo es la *relación neutrón/protón (n/p)*. Para los átomos estables de elementos que tienen un número atómico bajo, la proporción *n/p* se acerca a 1. Conforme aumenta el número atómico, la relación neutrón/protón tiende a ser mayor que 1. Esta desviación se debe a que se necesita un mayor número de neutrones para contrarrestar las fuertes repulsiones que hay entre los protones para poder estabilizar al núcleo. Las siguientes reglas ayudan a predecir la estabilidad nuclear:

- Los núcleos que contienen 2, 8, 20, 50, 82 o 126 protones o neutrones suelen ser más estables que los núcleos que no poseen estos números. Así por ejemplo, existen 10 isótopos estables del estaño (Sn) con número atómico de 50, y sólo dos isótopos estables del antimonio (Sb) con número atómico de 51. Los números 2, 8, 20, 50, 82 y 126 se llaman *números mágicos*. La importancia de estos números para la estabilidad nuclear es similar a la del número de electrones asociados con los gases nobles estables (esto es, 2, 10, 18, 36, 54 y 86 electrones).
- Los núcleos con números pares de protones y neutrones son, por lo general, más estables que los que tienen números nones de estas partículas (tabla 23.2).
- Todos los isótopos de los elementos que tienen número atómico mayor de 83 son radiactivos. Todos los isótopos del tecnecio (Tc, $Z = 43$) y del prometio (Pm, $Z = 61$) son radiactivos.

Tabla 23.2 Número de isótopos estables con números par e impar de protones y neutrones

Protones	Neutrones	Número de isótopos estables
Impar	Impar	4
Impar	Par	50
Par	Impar	53
Par	Par	157

El gráfico de la figura 23.1 representa el número de neutrones frente al número de protones de varios isótopos. Los núcleos más estables se localizan en una zona llamada *cinturón de estabilidad.* La mayoría de los núcleos radiactivos se encuentra fuera de este cinturón. Por arriba de éste, los núcleos tienen una proporción neutrón/protón mayor que aquellos que se encuentran dentro del cinturón (y que tienen el mismo número de protones). Para disminuir esta proporción (y así moverse hacia el cinturón de estabilidad), estos núcleos experimentan el siguiente proceso, denominado *emisión de partículas* β:



$$^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\beta$$

La emisión de partículas beta lleva a aumentar el número de protones en el núcleo y al mismo tiempo disminuye el número de neutrones; por ejemplo:

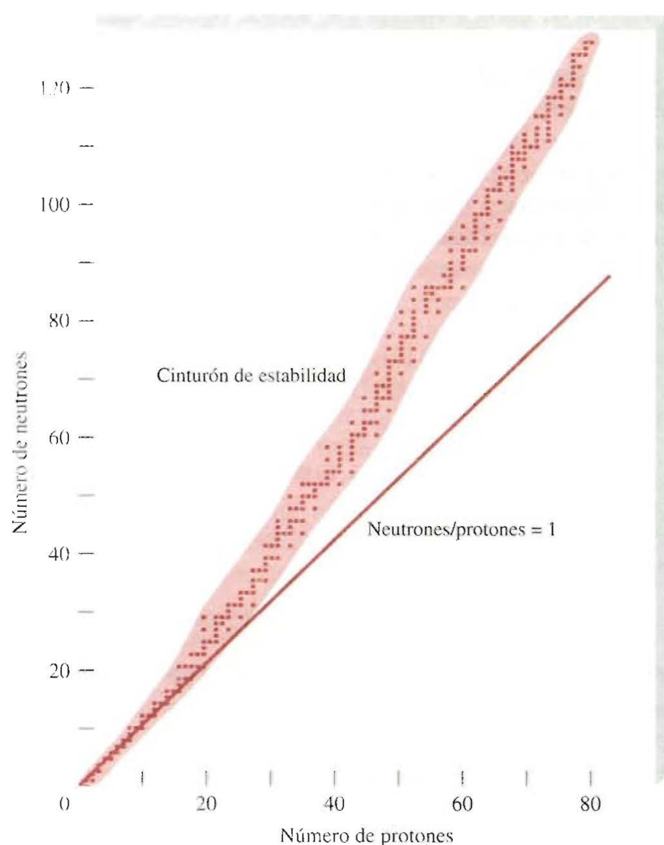
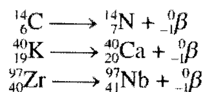
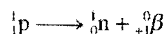


FIGURA 23.1 *Gráfico del número de neutrones frente al número de protones para varios isótopos estables, representados por puntos. La línea recta representa los puntos en los que la relación neutrón/protón es igual a 1. El área sombreada representa el cinturón de estabilidad.*



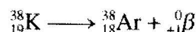
$$^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}\beta$$
$$^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{-1}\beta$$
$$^{97}_{40}\text{Zr} \longrightarrow {}^{97}_{41}\text{Nb} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Abajo del cinturón de estabilidad, los núcleos tienen una proporción neutrón/protón menor que aquellos que están en el cinturón (y que tienen el mismo número de protones). Para aumentar esta proporción (y así acercarse al cinturón de estabilidad), estos núcleos emiten un positrón:



$$^{1}_{1}\text{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{0}_{+1}\beta$$

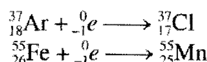
o capturan un electrón. La siguiente reacción ejemplifica la emisión de un positrón



$$^{38}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{38}_{18}\text{Ar} + {}^{0}_{+1}\beta$$

La *captura de un electrón* —por lo general un electrón 1*s*— se lleva a cabo por el núcleo. El electrón capturado se combina con un protón para formar un neutrón, de modo que el número atómico disminuye en una unidad, pero el número de masa no cambia. Este proceso tiene el mismo efecto neto que la emisión de un positrón:

Aquí se utiliza la notación ${}^{0}_{-1}e$ en lugar de ${}^{0}_{-1}\beta$ porque el electrón proviene de un orbital atómico y no del núcleo.



$$^{37}_{18}\text{Ar} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{37}_{17}\text{Cl}$$
$$^{55}_{26}\text{Fe} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{55}_{25}\text{Mn}$$

Energía de unión nuclear

La ***energía de unión nuclear*** es una medida cuantitativa de la estabilidad nuclear, y *es la energía necesaria para romper un núcleo en sus protones y neutrones.* Esta cantidad representa la conversión de masa a energía que sucede durante una reacción nuclear exotérmica.

El concepto de energía de unión nuclear se originó de los estudios de las propiedades nucleares que demuestran que las masas de los núcleos siempre son menores que la suma de las masas de los *nucleones* (un término que define al conjunto de protones y neutrones del núcleo). Por ejemplo, el isótopo ${}^{19}_{9}\text{F}$ tiene una masa atómica de 18.9984 uma. El núcleo tiene 9 protones y 10 neutrones, es decir, un total de 19 nucleones. Con los datos conocidos de la masa del átomo de ${}^{1}_{1}\text{H}$ (1.007825 uma) y del neutrón (1.008665 uma), se puede llevar a cabo el siguiente análisis. La masa de 9 átomos de ${}^{1}_{1}\text{H}$ (es decir, la masa de 9 protones y 9 electrones) es

$$9 \times 1.007825 \text{ uma} = 9.070425 \text{ uma}$$

y la masa de 10 neutrones es

$$10 \times 1.008665 \text{ uma} = 10.08665 \text{ uma}$$

Por tanto, la masa atómica de un átomo de ${}^{19}_{9}\text{F}$, calculada a partir de los números conocidos de electrones, protones y neutrones es

$$9.070425 \text{ uma} + 10.08665 \text{ uma} = 19.15708 \text{ uma}$$

No hay cambio en la masa del electrón ya que no es un nucleón.

que supera en 0.1587 uma a la masa medida para el ${}^{19}_{9}\text{F}$ (18.9984 uma).

A *la diferencia entre la masa de un átomo y la suma de las masas de sus protones, neutrones y electrones* se le llama ***defecto de masa***. La masa faltante se puede explicar por la teoría de la relatividad, que afirma que la pérdida de masa se manifiesta como energía liberada (en forma de calor) a los alrededores. Por consiguiente, la formación del isótopo ${}^{19}_{9}\text{F}$ es exotérmica. De acuerdo con la *relación de equivalencia entre masa y ener-*

gía desarrollada por Einstein ($E = mc^2$, donde E es la energía, m la masa y c la velocidad de la luz), es posible calcular la cantidad de energía liberada. Primero se escribe

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \qquad (23.1)$$

Ésta es la única ecuación enumerada en las *citas de Bartlett*.

donde ΔE y Δm se definen como:

$$\Delta E = \text{energía del producto} - \text{energía de los reactivos}$$
$$\Delta m = \text{masa del producto} - \text{masa de los reactivos}$$

Entonces, para el cambio de masa se tiene

$$\begin{aligned}\Delta m &= 18.9984 \text{ uma} - 19.15708 \text{ uma} \\ &= -0.1587 \text{ uma}\end{aligned}$$

Como $^{19}_{9}F$ tiene una masa menor que la calculada a partir del número de electrones y nucleones presentes, Δm es una cantidad negativa. Por consiguiente, ΔE también es una cantidad negativa; es decir, la energía se libera a los alrededores tras la formación del núcleo de flúor-19. Así que ΔE se calcula del modo siguiente:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-0.1587 \text{ uma})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1.43 \times 10^{16} \text{ uma m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Aplicando los factores de conversión

$$\begin{aligned}1 \text{ kg} &= 6.022 \times 10^{26} \text{ uma} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta E &= \left(-1.43 \times 10^{16} \frac{\text{uma m}^2}{\text{s}^2}\right) \times \left(\frac{1.00 \text{ kg}}{6.022 \times 10^{26} \text{ uma}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2}\right) \\ &= -2.37 \times 10^{-11} \text{ J}\end{aligned}$$

Ésta es la cantidad de energía que se libera cuando se forma un núcleo de flúor-19 a partir de 9 protones y 10 neutrones. La energía de unión nuclear de este núcleo es de 2.37×10^{-11} J, y representa la cantidad de energía necesaria para descomponer el núcleo en protones y neutrones individuales. Cuando se forma 1 mol de núcleos de flúor, por ejemplo, la energía liberada es

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-2.37 \times 10^{-11} \text{ J})(6.022 \times 10^{23} \text{ /mol}) \\ &= -1.43 \times 10^{13} \text{ J/mol} \\ &= -1.43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Por consiguiente, la energía de unión nuclear es 1.43×10^{10} kJ por cada mol de núcleos de flúor-19, una cantidad enorme si se considera que las entalpías de las reacciones químicas ordinarias son de sólo 200 kJ. Este procedimiento se aplica para calcular la energía de unión nuclear de cualquier núcleo.

Como ya se señaló, la energía de unión nuclear es una medida de la estabilidad de un núcleo. Sin embargo, cuando se compara la estabilidad de dos núcleos cualesquiera se debe tomar en cuenta que tienen distinto número de nucleones; por esta razón, tiene más sentido utilizar la *energía de unión nuclear por nucleón*, que se define como

$$\text{energía de unión nuclear por nucleón} = \frac{\text{energía de unión nuclear}}{\text{número de nucleones}}$$

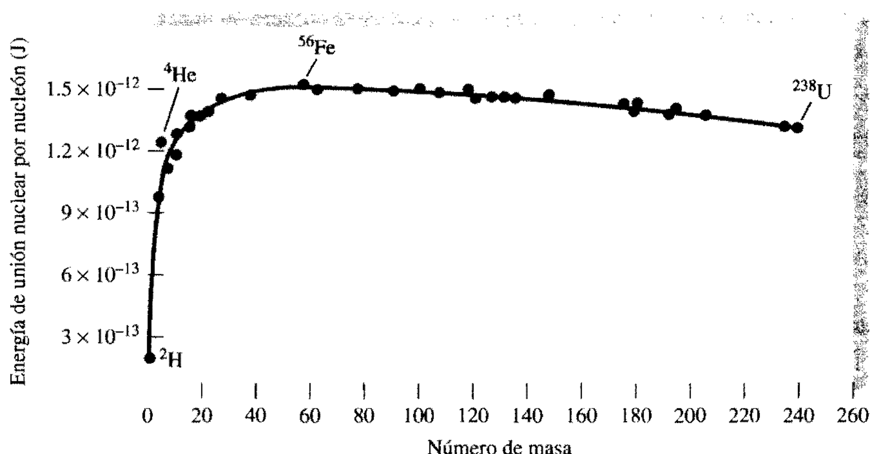


FIGURA 23.2 *Gráfico de energía de unión nuclear por nucleón contra número de masa.*

Para el núcleo de flúor-19,

$$\text{energía de unión nuclear por nucleón} = \frac{2.37 \times 10^{-11}}{19 \text{ nucleones}}$$
$$= 1.25 \times 10^{-12} \text{ J/nucleón}$$

La energía de unión nuclear por nucleón permite comparar la estabilidad de todos los núcleos con una base común. En la figura 23.2 se muestra un gráfico de la variación de la energía de unión nuclear por nucleón en función del número de masa. Como se aprecia, la curva aumenta bruscamente. Las energías de unión por nucleón más altas corresponden a los elementos que tienen un número de masa intermedio —entre 40 y 100—, y son mayores para los elementos de la región del hierro, cobalto y níquel de la tabla periódica (grupo 8B). Esto significa que las fuerzas de atracción *neta* entre las partículas (protones y neutrones) son mayores para los núcleos de estos elementos.

En el ejemplo siguiente se realiza el cálculo de la energía de unión nuclear y la energía de unión nuclear por nucleón para el núcleo de yodo.

Ejemplo 23.2 La masa atómica del $^{127}_{53}I$ es 126.9004 uma. Calcule la energía de unión nuclear de este núcleo y la correspondiente energía de unión nuclear por nucleón.

Razonamiento y solución Para calcular la energía de unión nuclear, primero se determina la diferencia entre la masa del núcleo y la masa total de los protones y neutrones, con la cual se obtiene el defecto de masa. En seguida, se aplica la relación entre masa y energía de Einstein [ecuación (23.1)].

En el núcleo de yodo existen 53 protones y 74 neutrones. La masa de 53 átomos de $^{1}_{1}H$ es

$$53 \times 1.007825 \text{ uma} = 53.41473 \text{ uma}$$

y la masa de 74 neutrones es

$$74 \times 1.008665 \text{ uma} = 74.6412 \text{ uma}$$

Por tanto, la masa estimada para el $^{127}_{53}I$ es 53.41473 + 74.64121 = 128.05594 uma, y el defecto de masa es

$$\Delta m = 126.9004 \text{ uma} - 128.05594 \text{ uma}$$
$$= -1.1555 \text{ uma}$$

La energía liberada es

$$\Delta E = (\Delta m)c^2$$
$$= (-1.1555 \text{ uma})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2$$
$$= -1.04 \times 10^{17} \text{ uma m}^2/\text{s}^2$$
$$\Delta E = \left(-1.04 \times 10^{17} \frac{\text{uma m}^2}{\text{s}^2}\right) \times \left(\frac{1.00 \text{ kg}}{6.022 \times 10^{26} \text{ uma}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2}\right)$$
$$= -1.73 \times 10^{-10} \text{ J}$$

Por tanto, la energía de unión nuclear es 1.73×10^{-10} J. La energía de unión nuclear por nucleón se obtiene del modo siguiente:

$$\frac{1.73 \times 10^{-10} \text{ J}}{127 \text{ nucleones}} = 1.36 \times 10^{-12} \text{ J/nucleón}$$

La relación entre neutrón y protón es 1.4, lo cual coloca al yodo-127 en el cinturón de estabilidad.

Problemas similares: 23.19, 23.20.

Ejercicio Calcule la energía de unión nuclear (en J) y la energía de unión nuclear por nucleón del $^{209}_{83}$Bi (208.9804 uma).

23.3 Radiactividad natural

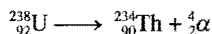


Decaimiento radiactivo

Los núcleos que están fuera del cinturón de estabilidad y los que tienen más de 83 protones tienden a ser inestables. La radiactividad es la emisión espontánea de partículas o de radiación electromagnética, o de ambas, por estos núcleos. Los principales tipos de radiación son: las partículas α (el núcleo de helio con dos cargas, He^{2+}), las partículas β (o electrones), los rayos γ, ondas electromagnéticas de longitud de onda muy corta (0.1 a 10^{-4} nm), la emisión de positrones y la captura de electrones.

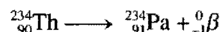
La desintegración de un núcleo radiactivo suele ser el comienzo de una ***serie de desintegración radiactiva***, es decir, *una secuencia de reacciones nucleares que culmina en la formación de un isótopo estable.* En la tabla 23.3 se muestra la serie de desintegración (decaimiento) del uranio-238, un isótopo que se encuentra en forma natural. Este esquema de desintegración, que se produce en 14 pasos, se conoce como *serie de desintegración del uranio.* También se muestran las vidas medias de todos los productos.

Es importante poder balancear la reacción nuclear para cada una de las etapas de una serie de desintegración radiactiva. Por ejemplo, el primer paso en la serie de desintegración del uranio es la transformación del uranio-238 a torio-234, con la emisión de una partícula α. Así, la reacción es



$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{234}_{90}\text{Th} + ^{4}_{2}\alpha$$

El siguiente paso se representa como



$$^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{234}_{91}\text{Pa} + ^{0}_{-1}\beta$$

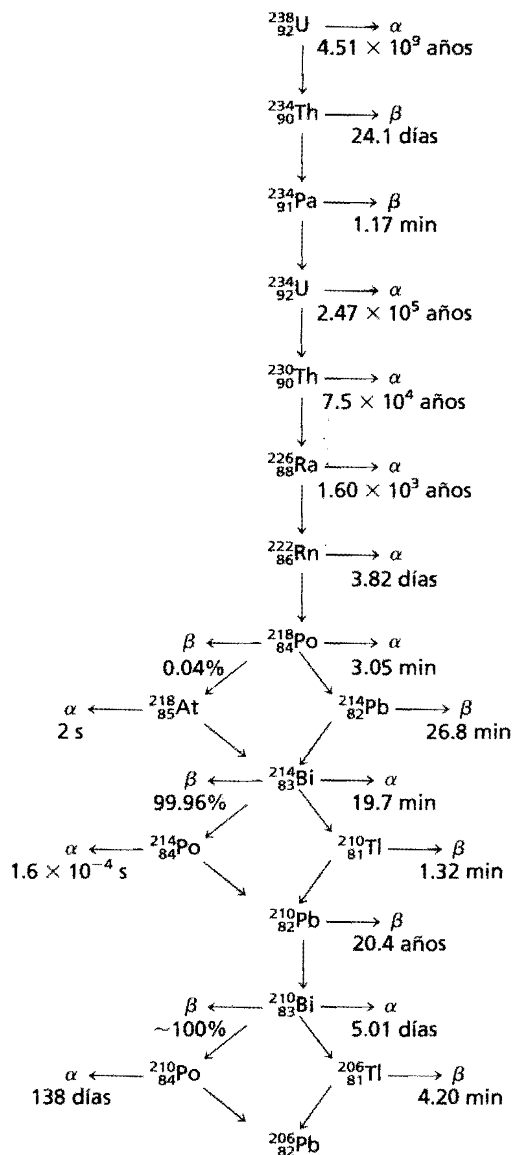
y así sucesivamente. El isótopo radiactivo inicial en las etapas de decaimiento radiactivo se llama *progenitor*, y el producto se conoce como *hijo.*

Cinética de la desintegración radiactiva

Todos los procesos de desintegración radiactiva siguen cinéticas de primer orden. Por tanto, la velocidad de decaimiento radiactivo en cualquier tiempo t está dada por

$$\text{velocidad de desintegración en un tiempo } t = \lambda N$$

Tabla 23.3 La serie de decaimiento del uranio



donde λ es una constante de velocidad de primer orden y N el número de núcleos radiactivos que hay en un tiempo t. (Aquí se utiliza λ en lugar de k para la constante de velocidad según la notación utilizada por los científicos nucleares.) De acuerdo con la ecuación (13.3), el número de núcleos radiactivos a tiempo cero (N_0) y tiempo t (N_t) es

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

y la correspondiente vida media de la reacción está dada por la ecuación (13.5):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\lambda}$$

Las vidas medias (y por tanto, las constantes de velocidad) de los isótopos radiactivos varían mucho de un núcleo a otro. Por ejemplo, al examinar la tabla 23.3, se encuentran dos casos extremos:



$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4.51 \times 10^{9} \text{ años}$$
$$^{214}_{84}Po \longrightarrow ^{210}_{82}Pb + ^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ s}$$

No tenemos que esperar 4.51×10^9 años para medir una vida media del uranio-238. Su valor se puede calcular a partir de la constante de velocidad con la ecuación (13.5).

La relación entre estas dos constantes de velocidad después de hacer la conversión a las mismas unidades de tiempo es de 1×10^{21}, un número demasiado grande. Además, las constantes de velocidad no se modifican con los cambios en las condiciones ambientales, como la temperatura y la presión. Estas características tan poco usuales no se observan en las reacciones químicas ordinarias (véase la tabla 23.1).

Datación mediante desintegración radiactiva

Las vidas medias de los isótopos radiactivos se utilizan como "relojes atómicos" para determinar la edad de ciertos objetos. En esta sección se describen algunos ejemplos de este procedimiento.

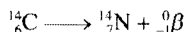
Datación con carbono radiactivo

Cuando los rayos cósmicos bombardean al nitrógeno atmosférico se genera el isótopo carbono-14:



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

El isótopo radiactivo del carbono-14 se desintegra de acuerdo con la ecuación



$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}\beta$$

Esta serie de desintegración es el fundamento de la técnica de datación con carbono radiactivo descrita en la página 530.

Datación mediante los isótopos de uranio-238

Algunos de los productos intermedios de la serie del uranio tienen vidas medias muy largas (véase la tabla 23.3), por lo que esta serie resulta especialmente útil para estimar la edad de las rocas en la Tierra y de los objetos extraterrestres. La vida media para el primer paso ($^{238}_{92}U$ a $^{234}_{90}Th$) es de 4.51×10^9 años, esto es, unas 20 000 veces mayor que el segundo valor más alto (2.47×10^5 años), y que equivale a la vida media para la desintegración de $^{234}_{92}U$ a $^{230}_{90}Th$. Por consiguiente, como una buena aproximación se puede suponer que la vida media de todo el proceso (es decir, desde $^{238}_{92}U$ a $^{206}_{82}Pb$) se rige sólo por el primer paso:

El primer paso se considera como el paso determinante de la velocidad en todo el proceso.



$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{206}_{82}Pb + 8\,^{4}_{2}\alpha + 6\,^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4.51 \times 10^{9} \text{ años}$$

En los minerales naturales de uranio se deberían encontrar (tal como sucede) algunos isótopos de plomo-206 formados por desintegración radiactiva. Si se supone que este isótopo no estaba presente cuando el mineral se formó y que éste no experimentó cambios químicos que favorecieran la separación del isótopo de plomo-206 del uranio-238 progenitor, es posible estimar la edad de las rocas a partir de la relación de masas de $^{206}_{82}Pb$ y de $^{238}_{92}U$. La ecuación anterior indica que por cada mol, o 238 g, de uranio que se desintegra por completo, se forma 1 mol, o 206 g, de plomo. Si sólo se desintegra medio mol de uranio-238, la relación de masas entre Pb-206 y U-238 se transforma en:

$$\frac{206 \text{ g}/2}{238 \text{ g}/2} = 0.866$$

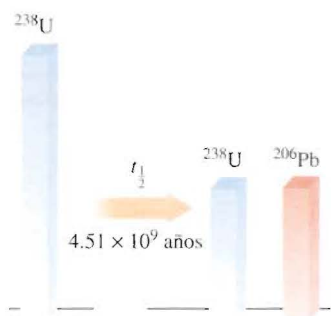


FIGURA 23.3 *Después de una vida media, la mitad del uranio-238 inicial se ha convertido en plomo-206.*

y el proceso tardaría una vida media de 4.51×10^9 años para completarse (figura 23.3). Las relaciones de masa inferiores a 0.866 indican que la edad de las rocas es de menos de 4.51×10^9 años, y las relaciones mayores sugieren que las rocas son más viejas. Es interesante notar que los estudios que se basan en la serie de desintegración del uranio y otras series de desintegración determinan la edad de las rocas más viejas y, por consiguiente, tal vez la edad de la Tierra misma en 4.51×10^9 o 4.5 miles de millones de años.

Datación mediante el uso de isótopos de potasio-40

Ésta es una de las técnicas más importantes en geoquímica. El isótopo radiactivo de potasio-40 se desintegra de distintas maneras, pero la más adecuada para datación es la desintegración por captura de electrones:



$$^{40}_{19}\text{K} + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{40}_{18}\text{Ar} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1.2 \times 10^9 \text{ años}$$

La acumulación de gas argón-40 sirve para estimar la edad de un espécimen. Cuando desintegra un átomo de potasio-40 en un mineral, el argón-40 queda atrapado en la red del mineral y sólo puede liberarse si el material se funde. Éste es el procedimiento que se sigue en el laboratorio para analizar las muestras de mineral. La cantidad exacta de argón-40 que hay en la muestra se puede medir con un espectrómetro de masas (véase la página 74). Con la relación de masas de argón-40 y de potasio-40 en el mineral, y la vida media de desintegración, es posible establecer la edad de las rocas que tienen entre millones y miles de millones de años.

23.4 Transmutación nuclear

La química nuclear sería un campo limitado si sólo se dedicara a estudiar los elementos radiactivos naturales. En ese sentido, un experimento que realizó Rutherford en 1919, sugirió que era posible producir radiactividad por medios artificiales. Cuando Rutherford bombardeó una muestra de nitrógeno con partículas α, se llevó a cabo la siguiente reacción:



$$^{14}_{7}\text{N} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{17}_{8}\text{O} + ^{1}_{1}\text{p}$$

Con la emisión de un protón también se formó el isótopo de oxígeno-17. Esta reacción demostró, por primera vez, que era posible transformar un elemento en otro mediante transmutación nuclear. A diferencia de la desintegración radiactiva, este proceso resulta de la colisión de dos partículas.

La reacción anterior se abrevia como $^{14}_{7}\text{N}(\alpha, \text{p})^{17}_{8}\text{O}$. Observe que en el paréntesis se escribe primero la partícula que se bombardea y después la partícula emitida. El ejemplo siguiente muestra el uso de esta notación para representar las transmutaciones nucleares.

Ejemplo 23.3 Escriba la ecuación balanceada de la reacción nuclear $^{56}_{26}\text{Fe}(\text{d}, \alpha)^{54}_{25}\text{Mn}$, donde *d* representa el núcleo de deuterio (es decir, $^{2}_{1}\text{H}$).

Razonamiento y solución La abreviatura indica que cuando el hierro-56 se bombardea con un núcleo de deuterio, se forma el núcleo de manganeso-54 más una partícula α, $^{4}_{2}\text{He}$. Así que la ecuación de la reacción es



$$^{56}_{26}\text{Fe} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{54}_{25}\text{Mn}$$

Problemas similares: 23.33, 23.34.

Ejercicio Escriba la ecuación balanceada para $^{106}_{46}\text{Pd}(\alpha, \text{p})^{109}_{47}\text{Ag}$.

Aunque los elementos ligeros no suelen ser radiactivos, pueden adquirir esta propiedad al bombardear sus núcleos con las partículas apropiadas. Como se vio antes, es posible preparar el isótopo radiactivo de carbono-14 al bombardear nitrógeno-14 con neutrones. A su vez, el tritio ^3_1H se prepara mediante el siguiente bombardeo:



$$^6_3Li + ^1_0n \longrightarrow ^3_1H + ^4_2\alpha$$

El tritio se desintegra con la emisión de partículas β:



$$^3_1H \longrightarrow ^3_2He + ^0_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 12.5 \text{ años}$$

Muchos isótopos sintéticos se preparan empleando neutrones como proyectiles. Este método es en particular adecuado porque los neutrones no llevan cargas y, por tanto, no los repelen los blancos: los núcleos. Por el contrario, si los proyectiles son partículas con carga positiva (por ejemplo, protones o partículas α), deben tener una energía cinética considerable para vencer la repulsión electrostática entre ellas mismas y los átomos blanco. Por ejemplo, en la síntesis de fósforo a partir de aluminio:



$$^{27}_{13}Al + ^4_2\alpha \longrightarrow ^{30}_{15}P + ^1_0n$$

Los campos eléctricos y magnéticos de un *acelerador de partículas* aumentan la energía cinética de las especies cargadas para favorecer la reacción (figura 23.4). Si se alterna la polaridad (es decir, + y –) en unas placas especiales, las partículas se aceleran con una trayectoria en espiral. Cuando alcanzan la energía suficiente para iniciar la reacción nuclear deseada, se conducen fuera del acelerador para que hagan colisión con la sustancia blanco.

Se han diseñado varios tipos de aceleradores de partículas; en uno de ellos las partículas se aceleran a través de una trayectoria lineal de unos 3 km (figura 23.5). En la actualidad es factible acelerar las partículas a velocidades por encima del 90% de la velocidad de la luz. (De acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein, es imposible que una partícula se mueva *a* la velocidad de la luz. La excepción es el fotón, cuya masa en reposo es cero.) Los físicos utilizan las partículas extremadamente energéticas generadas en los aceleradores para romper los núcleos atómicos en fragmentos. El estudio de estos fragmentos proporciona información valiosa acerca de la estructura y de las fuerzas de unión en el núcleo.

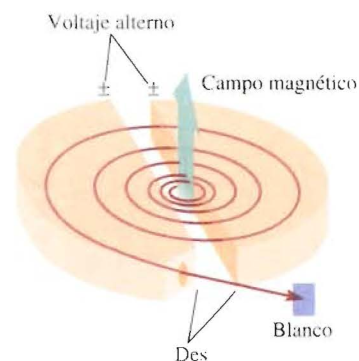


FIGURA 23.4 *Diagrama esquemático de un acelerador ciclotrónico de partículas. La partícula (un ion) que se va a acelerar empieza en el centro y es obligada a moverse en una trayectoria espiral por influencia de campos eléctricos y magnéticos hasta que sale a gran velocidad. Los campos magnéticos son perpendiculares al plano de las des (se llaman así por su forma), que están huecas y funcionan como electrodos.*



FIGURA 23.5 *Sección de un acelerador lineal de partículas.*

Tabla 23.4 Los elementos transuránicos

Número atómico	Nombre	Símbolo	Preparación
93	Neptunio	Np	${}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}\beta$
94	Plutonio	Pu	${}^{239}_{93}Np \longrightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}\beta$
95	Americio	Am	${}^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{240}_{95}Am + {}^{1}_{-0}\beta$
96	Curio	Cm	${}^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n$
97	Berkelio	Bk	${}^{241}_{95}Am + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{243}_{97}Bk + 2{}^{1}_{0}n$
98	Californio	Cf	${}^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{245}_{98}Cf + {}^{1}_{0}n$
99	Einstenio	Es	${}^{238}_{92}U + 15{}^{4}_{2}n \longrightarrow {}^{253}_{99}Es + 7{}^{-1}_{0}\beta$
100	Fermio	Fm	${}^{238}_{92}U + 17{}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{255}_{100}Fm + 8{}^{-1}_{0}\beta$
101	Mendelevio	Md	${}^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{256}_{101}Md + {}^{1}_{0}n$
102	Nobelio	No	${}^{246}_{96}Cm + {}^{12}_{6}C \longrightarrow {}^{254}_{102}No + 4{}^{1}_{0}n$
103	Lawrencio	Lr	${}^{252}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \longrightarrow {}^{257}_{103}Lr + 5{}^{1}_{0}n$
104	Rutherfordio	Rf	${}^{249}_{98}Cf + {}^{12}_{6}C \longrightarrow {}^{257}_{104}Rf + 4{}^{1}_{0}n$
105	Dubnio	Db	${}^{249}_{98}Cf + {}^{15}_{7}N \longrightarrow {}^{260}_{105}Db + 4{}^{1}_{0}n$
106	Seaborgio	Sg	${}^{249}_{98}Cf + {}^{18}_{8}O \longrightarrow {}^{263}_{106}Sg + 4{}^{1}_{0}n$
107	Bohrio	Bh	${}^{209}_{83}Bi + {}^{54}_{24}Cr \longrightarrow {}^{262}_{107}Bh + {}^{1}_{0}n$
108	Hassio	Hs	${}^{208}_{82}Pb + {}^{58}_{26}Fe \longrightarrow {}^{265}_{108}Hs + {}^{1}_{0}n$
109	Meitnerio	Mt	${}^{209}_{83}Bi + {}^{58}_{26}Fe \longrightarrow {}^{266}_{109}Mt + {}^{1}_{0}n$

Los elementos transuránicos

Los aceleradores de partículas hicieron posible la síntesis de *elementos con números atómicos mayores de 92*, llamados ***elementos transuránicos***. Desde la preparación del neptunio ($Z = 93$), en 1940, se han sintetizado otros 29 elementos transuránicos. Todos los isótopos de estos elementos son radiactivos. En la tabla 23.4 se incluyen algunos de estos elementos y las reacciones a través de las cuales se forman.

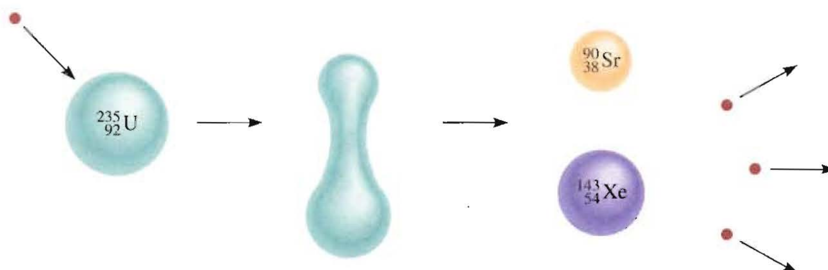
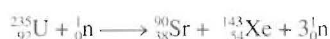


FIGURA 23.6 *Fisión nuclear del U-235. Cuando un núcleo de este isótopo captura un neutrón (punto rojo), se fisiona para formar dos núcleos más pequeños. Por cada núcleo que se divide, se emiten, en promedio, 2.4 neutrones.*

23.5 Fisión nuclear

En el proceso de ***fisión nuclear*** *se divide un núcleo pesado (número de masa > 200) para formar núcleos más pequeños de masa intermedia y uno o más neutrones.* Este proceso libera gran cantidad de energía debido a que el núcleo pesado es menos estable que sus productos (véase la figura 23.2).

La primera reacción de fisión nuclear que se estudió fue la del uranio-235 bombardeado con neutrones lentos, cuya velocidad es comparable a la de las moléculas del aire a temperatura ambiente. En estas condiciones, el uranio-235 experimenta una fisión nuclear, como se muestra en la figura 23.6. En realidad, esta reacción es muy compleja, ya que en los productos de fisión nuclear se encuentran más de 30 elementos distintos (figura 23.7). La siguiente es una reacción representativa:



$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow ^{90}_{38}\mathrm{Sr} + ^{143}_{54}\mathrm{Xe} + 3^{1}_{0}\mathrm{n}$$

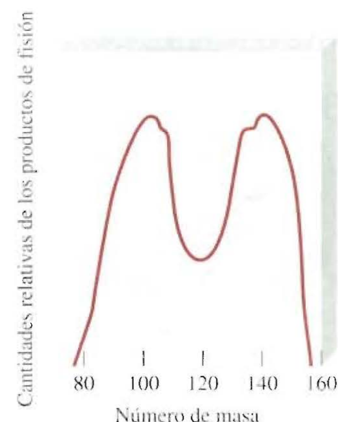


FIGURA 23.7 *Rendimiento relativo de los productos de la fisión del U-235 en función del número de masa.*

Aunque es posible provocar una fisión en muchos núcleos pesados, sólo la fisión del uranio-235 (que se encuentra en forma natural) y la del isótopo artificial plutonio-239, tienen cierta importancia práctica. La tabla 23.5 muestra las energías de unión nuclear del uranio-235 y de sus productos de fisión. La energía de unión nuclear por nucleón para el uranio-235 es menor que la suma de las energías de unión del estroncio-90 y del xenón-143. Por consiguiente, cuando un núcleo de uranio-235 se divide en dos núcleos más pequeños, se libera cierta cantidad de energía. La magnitud de esta energía se calcula en seguida. La diferencia entre las energías de unión de los reactivos y de los productos es $(1.23 \times 10^{-10} + 1.92 \times 10^{-10})\mathrm{J} - (2.82 \times 10^{-10})\mathrm{J}$, o 3.3×10^{-11} J por núcleo de uranio-235. Para 1 mol de uranio-235, la energía liberada sería $(3.3 \times 10^{-11})(6.02 \times 10^{23})$, o 2.0×10^{13} J. Ésta es una reacción demasiado exotérmica, si se considera que el calor de combustión de una tonelada de carbón es de sólo unos 5×10^{7} J.

La característica sobresaliente de la fisión del uranio-235 no es la enorme cantidad de energía liberada, sino el hecho de que la fisión produce más neutrones que los que se capturaron al inicio del proceso. Por esta propiedad es posible obtener una ***reacción nuclear en cadena***, es decir, *una secuencia de reacciones de fisión nuclear autosuficientes.* Los neutrones generados en las etapas iniciales de la fisión pueden inducir fisión en otros núcleos de uranio-235, que a su vez producen más neutrones, y así sucesivamente. En menos de un segundo, la reacción se vuelve incontrolable, liberando una gran cantidad de calor a los alrededores.

Tabla 23.5 Energías de unión nuclear del ^{235}U y sus productos de fisión

	Energía de unión nuclear
^{235}U	2.82×10^{-10} J
^{90}Sr	1.23×10^{-10} J
^{143}Xe	1.92×10^{-10} J

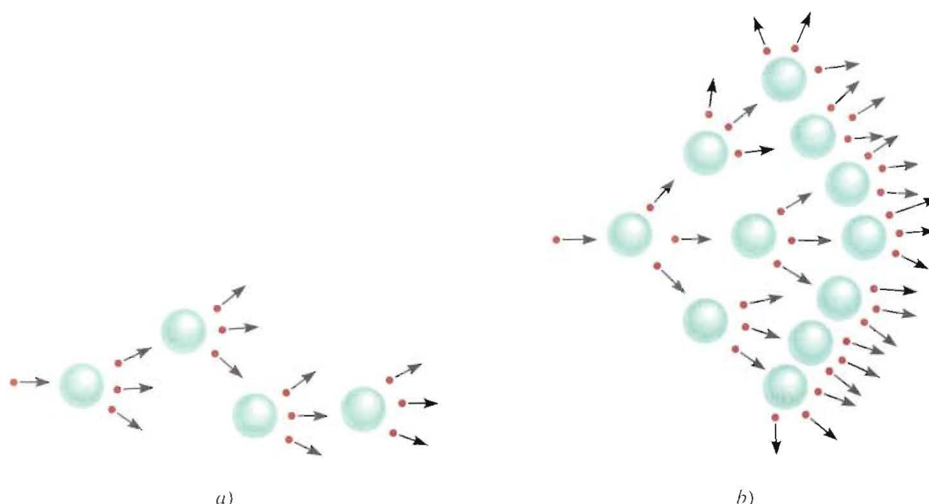


FIGURA 23.8 *Dos tipos de fisión nuclear. a) Si la masa de U-235 es subcrítica, no habrá una reacción en cadena. Muchos de los neutrones producidos escaparán hacia los alrededores. b) En presencia de una masa crítica, muchos de los neutrones emitidos durante el proceso de fisión serán capturados por otros núcleos de U-235. Por encima de la masa crítica, se llevará a cabo una reacción en cadena.*

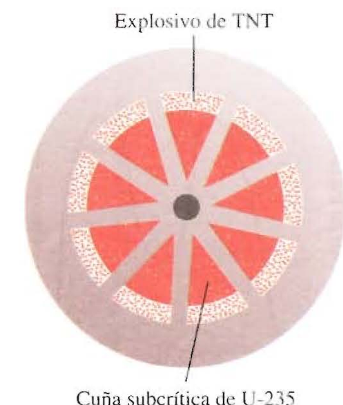


FIGURA 23.9 *Esquema de la sección transversal de una bomba atómica. Primero se hacen detonar los explosivos de TNT. La explosión obliga a que se unan las secciones de material fisionable y se forme una cantidad considerablemente mayor que la masa crítica.*

La figura 23.8 muestra dos tipos de reacciones de fisión. Para que se lleve a cabo una reacción en cadena, es preciso que la muestra tenga suficiente uranio-235 para capturar los neutrones; de lo contrario, muchos neutrones escaparán de la muestra y la reacción en cadena no progresa, como se representa en la figura 23.8*a*. En esta situación, se dice que la masa de la muestra es *subcrítica*. La figura 23.8*b* ilustra lo que sucede cuando la cantidad de material fisionable es igual a o mayor que la ***masa crítica***, *es decir, la mínima masa del material fisionable necesaria para generar una reacción nuclear en cadena*. En este caso, los núcleos de uranio-235 capturarán la mayor parte de los neutrones y se formará una reacción en cadena.

La bomba atómica

La fisión nuclear se aplicó por primera vez para fabricar la bomba atómica. ¿Cómo se construyó y se hizo detonar esta bomba? El factor crucial en el diseño de la bomba es su masa crítica. Una bomba atómica pequeña equivale a 20 000 toneladas de TNT (trinitrotolueno). Ya que una tonelada de este material libera alrededor de 4×10^9 J de energía, 20 000 toneladas producirían 8×10^{13} J. Antes se vio que durante la fisión de 1 mol, o 235 g, de uranio-235 se liberan 2.0×10^{13} J de energía. Entonces, la masa del isótopo presente en una bomba pequeña debe ser de por lo menos

$$235 \text{ g} \times \frac{8 \times 10^{13} \text{ J}}{2.0 \times 10^{13} \text{ J}} = 1 \text{ kg}$$

Por razones obvias, una bomba atómica nunca se ensambla con la masa crítica ya instalada, más bien, se forma mediante un explosivo convencional, como el TNT, para forzar la unión de las secciones fisionables, como se muestra en la figura 23.9. Los neutrones de una fuente situada al centro del dispositivo disparan la reacción nuclear en cadena. El uranio-235 fue el material fisionable empleado en la bomba lanzada sobre Hiroshima, Japón, el 6 de agosto de 1945. En la bomba que se hizo explotar en Nagasaki tres días después, se utilizó plutonio-239. Las reacciones de fisión que se generaron fueron similares en ambos casos, como lo fue la magnitud de la destrucción.

Reactores nucleares

Una aplicación de la fisión nuclear con fines pacíficos, aunque controvertida, es la generación de electricidad aprovechando el calor de una reacción en cadena controlada en un reactor nuclear. Los reactores nucleares suelen proporcionar alrededor de 20% de la energía eléctrica en Estados Unidos. Ésta es una contribución pequeña, aunque nada despreciable, para la producción de energía de ese país. En la actualidad, operan varios tipos de reactores nucleares; en seguida se analizarán las características principales de tres de ellos, así como sus ventajas y desventajas.

En Europa, los reactores nucleares proporcionan alrededor del 40% de la energía eléctrica consumida.

Reactores de agua ligera

Gran parte de los reactores nucleares que se usan en Estados Unidos son *reactores de agua ligera*. En la figura 23.10 se presenta un diagrama esquemático de este tipo de reactor, y en la figura 23.11, el proceso de reabastecimiento de combustible en el núcleo de un reactor nuclear.

La velocidad de los neutrones es un aspecto importante del proceso de fisión. Los neutrones lentos dividen el núcleo de uranio-235 con más eficiencia que los neutrones rápidos. Como las reacciones de fisión son demasiado exotérmicas, los neutrones generados suelen alcanzar altas velocidades; para que el proceso sea más eficiente, es preciso

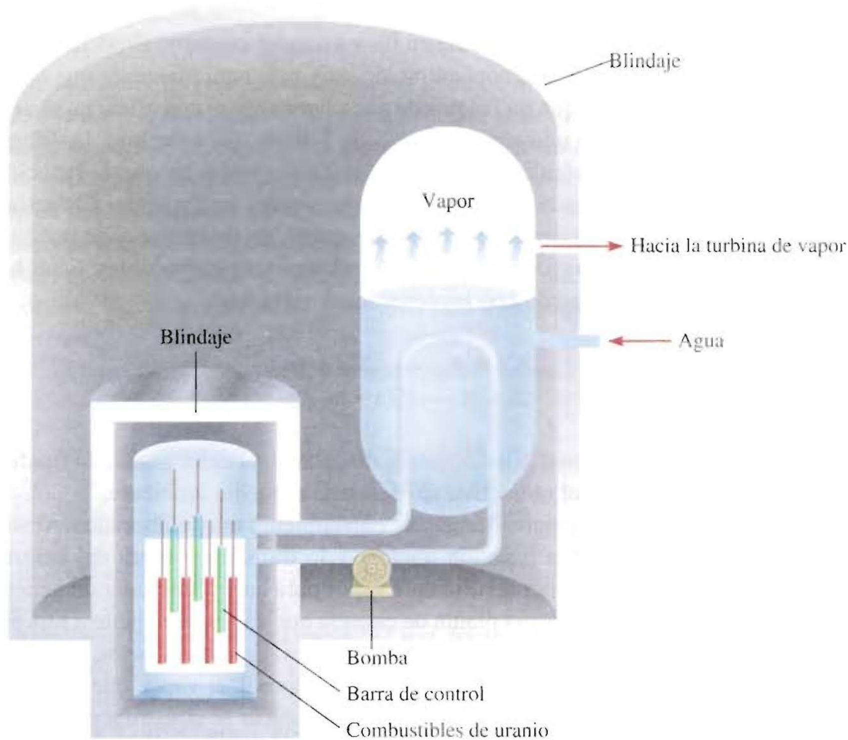


FIGURA 23.10 *Diagrama esquemático de un reactor de fisión nuclear. El proceso de fisión se controla con barras de cadmio y de boro. El calor generado en el proceso se utiliza para producir vapor, con el que se genera electricidad a través de un sistema de intercambio de calor.*

disminuir su velocidad antes de utilizarlos para inducir la desintegración nuclear. Para ello, los científicos utilizan *sustancias que pueden reducir la energía cinética de los neutrones*, y que se conocen como ***moderadores***. Un buen moderador debe satisfacer varios requisitos: no debe ser tóxico ni costoso (en virtud de que se necesitan grandes cantidades), debe resistir la conversión a una sustancia radiactiva por el bombardeo de neutrones; además, debe ser fluido para que también sirva como refrigerante. Ninguna sustancia cumple con todos estos requisitos, aunque el agua es la que se acerca más que cualquiera de las otras sustancias que se han considerado. Los reactores nucleares que utilizan agua (H_2O) como moderador se llaman reactores de agua ligera porque el ^1_1H es el isótopo más ligero del hidrógeno.



FIGURA 23.11 *Reabastecimiento del centro de un reactor nuclear.*



FIGURA 23.12 *Óxido de uranio, U_3O_8.*

El combustible del reactor nuclear es uranio, casi siempre en forma de su óxido, U_3O_8 (figura 23.12). El uranio que se halla en forma natural contiene alrededor de 0.7% del isótopo de uranio-235, y es una concentración muy baja para mantener una reacción en cadena a baja escala. Para que un reactor de agua ligera opere con eficacia, el uranio-235 se debe enriquecer hasta una concentración de 3 o 4%. En principio, la diferencia principal entre una bomba atómica y un reactor nuclear estriba en que la reacción en cadena que se lleva a cabo en este último está bajo control permanente. El factor que limita la velocidad de la reacción es el número de neutrones presentes, y se puede controlar bajando barras de cadmio o de boro entre los elementos combustibles. Estas barras capturan los neutrones de acuerdo con las ecuaciones siguientes



$$^{113}_{48}Cd + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{114}_{48}Cd + \gamma$$
$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}\alpha$$

donde γ denota los rayos gamma. Sin las barras de control, el calor generado fundiría el centro del reactor y el material radiactivo se escaparía al medio ambiente.

Los reactores nucleares tienen sistemas de enfriamiento muy elaborados. Absorben el calor que se desprende en la reacción nuclear y lo transfieren fuera del centro del reactor, donde se utiliza para generar suficiente vapor para hacer funcionar un generador de electricidad. En este aspecto, una planta de energía nuclear es semejante a una planta de energía convencional que quema combustibles fósiles. En ambos casos, se necesitan grandes cantidades de agua de enfriamiento para condensar el vapor que se vuelve a utilizar. Por ello, la mayoría de las plantas de energía nuclear se construyen cerca de un río o de un lago; aunque desafortunadamente, este método de enfriamiento ocasiona contaminación térmica (véase la sección 12.4).

Reactores de agua pesada

Otros tipos de reactores nucleares utilizan D_2O (o agua pesada) como moderador en lugar de H_2O. El deuterio absorbe los neutrones con menos eficiencia que el hidrógeno. Por ello, el reactor es más eficiente y no requiere uranio enriquecido. El hecho de que el deuterio sea un moderador menos eficiente, tiene un impacto negativo en la operación del reactor porque se fugan más neutrones, aunque esta desventaja no es tan importante.

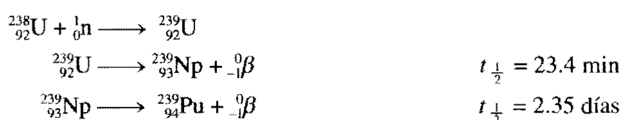
Con el reactor de agua pesada ya no es necesario construir costosas instalaciones para enriquecer uranio. Sin embargo, el D_2O se debe preparar por destilación fraccionada o por electrólisis de agua común, y puede resultar muy costoso si se considera la cantidad de agua que utiliza un reactor nuclear. En los países donde abunda la energía hidroeléctrica, el costo de producción de D_2O por electrólisis resulta razonablemente bajo. En la actualidad, Canadá es el único país que utiliza reactores nucleares de agua pesada con éxito. El hecho de que no se requiera uranio enriquecido en reactores de este tipo, permite al país disfrutar los beneficios de la energía nuclear sin comprometerse en las actividades que están íntimamente ligadas con la tecnología bélica.

Reactores de cría

El ***reactor de cría*** utiliza uranio como combustible, pero, a diferencia de un reactor nuclear convencional, *produce más material fisionable que el que consume.*

Se sabe que cuando el uranio-238 es bombardeado con neutrones rápidos, se llevan a cabo las siguientes reacciones:

El plutonio-239 forma óxido de plutonio, el cual se puede separar fácilmente del uranio.



$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U$$
$$^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 23.4 \text{ min}$$
$$^{239}_{93}Np \longrightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 2.35 \text{ días}$$

De esta manera, el uranio-238 que no se fisiona se convierte al isótopo fisionable plutonio-239 (figura 23.13).

En un reactor de cría convencional, el combustible nuclear con uranio-235 o plutonio-239 se mezcla con uranio-238 para que la cría se lleve a cabo en el centro del reactor. Por cada núcleo de uranio-235 (o plutonio-239) que se fisiona, el uranio-238 captura más de un neutrón para generar plutonio-239. Así, la reserva de material fisionable aumenta de modo constante a medida que se consume el combustible nuclear inicial. Para regenerar la cantidad de combustible comparable a la que reabastecía el reactor original, así como para abastecer de combustible a otro reactor nuclear de dimensiones similares se necesitan de siete a 10 años. Este intervalo de tiempo se conoce como *tiempo de duplicación*.

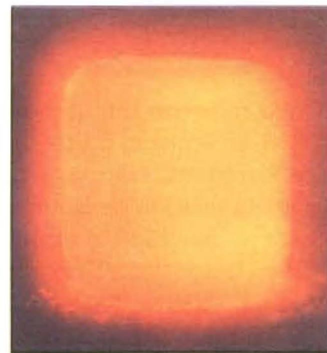


FIGURA 23.13 *El resplandor rojo del isótopo radiactivo plutonio-239. El color anaranjado se debe a la presencia de su óxido.*

El $^{232}_{90}$Th es otro isótopo fértil, y se transmuta a uranio-233, tras la captura de neutrones lentos:



$$^{232}_{90}\text{Th} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{233}_{90}\text{Th}$$

$$^{233}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{233}_{91}\text{Pa} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 22 \text{ min}$$

$$^{233}_{91}\text{Pa} \longrightarrow ^{233}_{92}\text{U} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 27.4 \text{ días}$$

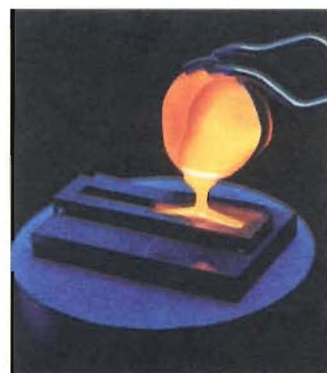
Este isótopo es fisionable, al igual que el uranio-235; además, es muy estable y puede almacenarse por largo tiempo.

Aunque el uranio-238 y el torio-232 son, hasta cierto punto, abundantes en la corteza terrestre (4 ppm y 12 ppm, en masa, respectivamente), el desarrollo de los reactores de cría ha sido muy lento. A la fecha, en Estados Unidos no existe un solo reactor de cría en operación, y otros países, como Francia y Rusia, han construido muy pocos. El principal problema es el financiamiento: construir un reactor de cría es más costoso que un reactor convencional, y representa más dificultades técnicas. Por ello, su futuro, al menos en Estados Unidos, es más bien incierto.

Peligros de la energía nuclear

Muchas personas, sobre todo ecologistas, consideran que la fisión nuclear es un método indeseable para producir energía. Muchos productos de fisión, como el estroncio-90, son isótopos radiactivos peligrosos con vidas medias largas. El plutonio-239, producido en los reactores de cría y que se emplea como combustible nuclear, es una de las sustancias más tóxicas que se conocen, ya que emite partículas α con una vida media de 24 400 años.

Los accidentes nucleares también representan graves peligros. El accidente que ocurrió en 1979 en el reactor de la isla de *Three Mile*, en Pennsylvania, atrajo la atención pública, por primera vez, sobre el peligro potencial de las plantas nucleares. En este caso fue poca la radiación que se escapó del reactor, pero la planta se cerró por más de una década mientras se hacían las reparaciones y se aplicaban las medidas de seguridad necesarias. Unos cuantos años después (el 26 de abril de 1986), un reactor de la planta nuclear de Chernobyl en Bielorrusia se salió de control. El fuego y la explosión que siguieron liberaron gran cantidad de material radiactivo al ambiente. La gente que trabajaba cerca de la planta falleció semanas después como consecuencia de la exposición a la intensa radiación. El efecto a largo plazo de la lluvia radiactiva derivada de este accidente aún no se valora por completo, aunque la agricultura y la producción de lácteos ya se han visto afectados. El número de muertes potenciales por cáncer, atribuible a la contaminación por radiación, se calcula entre unos miles a más de 100 000.



Los desechos nucleares se cubren con vidrio fundido antes de enterrarlos.

Además del riesgo de accidentes, el problema de los desechos radiactivos aún no se resuelve de modo satisfactorio, ni siquiera durante la operación normal de las plantas nucleares. Se han propuesto diversas formas para almacenar o desechar los desperdicios radiactivos, incluyendo la construcción de cementerios subterráneos, cementerios en el subsuelo marino o enterrar los desechos en formaciones geológicas profundas; pero ninguno de estos sitios demuestra ser absolutamente seguro a largo plazo. La fuga de los

El reactor de fisión natural

Todo comenzó con un análisis de rutina en mayo de 1972, en la planta procesadora de combustible nuclear en Pierrelatte, Francia. Un miembro del equipo verificaba la relación de isótopos de U-235 a U-238 en un mineral de uranio y obtuvo un resultado desconcertante. Desde hacía tiempo, se sabía que la abundancia natural relativa de U-235 a U-238 era de 0.7202% y 99.2798%, respectivamente. Sin embargo, en este caso la cantidad de U-235 fue de sólo 0.7171%. Esta desviación puede parecer muy pequeña, pero las mediciones eran tan precisas que esta diferencia se consideraba significativa. El mineral analizado provenía de la mina de Oklo, en la República de Gabón, un pequeño país en la costa oeste de África. Al analizar otras muestras, se encontró que algunas contenían cantidades aún menores de U-235, en algunos casos hasta de 0.44%.

La explicación lógica para los bajos porcentajes de U-235 fue que una reacción de fisión nuclear en la mina debía estar consumiendo parte de los isótopos de U-235, pero, ¿de qué manera? Hay varias condiciones en las que puede llevarse a cabo una reacción de fisión nuclear. Por ejemplo, en presencia de agua pesada es posible producir una reacción en cadena con uranio no enriquecido. Si no hubiera agua pesada, la reacción de fisión también se llevaría a cabo si el mineral de uranio y el moderador estuvieran situados en ciertos límites geométricos específicos en el sitio de reacción. Sin embargo, parecía poco factible que se cumplieran estas dos condiciones. La explicación más acertada es que el mineral de uranio presente en la mina ya estaba enriquecido con U-235, y se había producido una reacción de fisión nuclear con agua ligera, como sucede en un reactor nuclear convencional.

Como se mencionó antes, la abundancia natural de U-235 es de 0.7202%, pero no siempre ha sido tan baja. Las vidas medias del U-235 y del U-238 son de 700 millones a 4.51 miles de millones de años, respectivamente. Esto significa que el U-235 debió haber sido *más* abundante en el pasado debido a su vida media más corta. De hecho, en la época en que se formó la Tierra, la abundancia natural de U-235 ¡llegó a ser hasta de 17%! Dado que la mínima concentración de U-235 para que funcione un reactor de fisión es de 1%, pudo haber ocurrido una reacción nuclear en cadena hace casi 400 millones de años. Al analizar la cantidad de los productos de fisión radiactivos que quedaron en el mineral, los científicos concluyeron que el "reactor" de Gabón funcionó hace casi 2 000 millones de años.

Contar con una muestra de uranio enriquecido es sólo uno de los requisitos para empezar una reacción en cadena controlada. También debió haber existido una cantidad suficiente del mineral y un moderador apropiado. Parece ser que debido a la transformación geológica, el depósito de uranio se lavaba de manera continua hacia la región de Oklo donde se iba concentrando. El moderador necesario para el proceso de fisión debió ser, en gran parte, el agua que estaba presente como agua de cristalización en el depósito sedimentario.

Así, en una serie de eventos extraordinarios, un reactor de fisión nuclear natural funcionó en la época en que aparecieron las primeras formas de vida en la Tierra. Como sucede con muchos trabajos científicos, los humanos no son necesariamente innovadores, sino tan sólo imitadores de la naturaleza.



Fotografía que muestra el sitio del reactor nuclear natural (ángulo inferior derecho) en Oklo, República de Gabón.

desechos radiactivos hacia los mantos freáticos, podría poner en peligro comunidades enteras. El sitio ideal para guardar estos desechos sería el Sol, donde un poco más de radiación no haría mucha diferencia, pero una operación de este tipo requiere una confiabilidad de 100% en la tecnología espacial.

Por todos estos peligros, el futuro de los reactores nucleares es incierto. Lo que una vez pareció ser la solución definitiva a nuestras necesidades de energía en el siglo XXI, ahora se debate y cuestiona tanto por la comunidad científica como por la gente común, y tal parece que la controversia continuará por algún tiempo.

23.6 Fusión nuclear

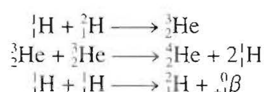
A diferencia del proceso de fisión nuclear, la ***fusión nuclear***, es decir, *la combinación de pequeños núcleos en otros más grandes,* está exenta, en gran parte, del problema asociado al desecho de los desperdicios.



FIGURA 23.14 *La fusión nuclear mantiene la temperatura interior del Sol a unos 15 millones de °C.*

Para los elementos más ligeros, la estabilidad nuclear aumenta con el número de masa (figura 23.2). Este comportamiento sugiere que si dos núcleos ligeros se combinan o se fusionan para formar un núcleo más grande y más estable, se liberará una cantidad considerable de energía en el proceso. Ésta es la base de la investigación continua para el aprovechamiento de la fusión nuclear en la producción de energía.

La fusión nuclear es un proceso continuo en el Sol (figura 23.14), el cual se compone principalmente de hidrógeno y helio. En su interior, donde las temperaturas alcanzan cerca de 15 millones de grados Celsius, se supone que se llevan a cabo las siguientes reacciones de fusión:



$${}^{1}_{1}\text{H} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{3}_{2}\text{He}$$
$${}^{3}_{2}\text{He} + {}^{3}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + 2{}^{1}_{1}\text{H}$$
$${}^{1}_{1}\text{H} + {}^{1}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{2}_{1}\text{H} + {}^{0}_{+1}\beta$$

Las reacciones de fusión suelen llamarse también ***reacciones termonucleares*** porque *se llevan a cabo sólo a temperaturas muy elevadas.*

Reactores de fusión

La preocupación principal al elegir el proceso de fusión nuclear adecuado para la producción de energía es la temperatura necesaria para llevar a cabo el proceso. Algunas reacciones promisorias son

Reacción	Energía liberada
${}^{2}_{1}\text{H} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{3}_{1}\text{H} + {}^{1}_{1}\text{H}$	6.3×10^{-13} J
${}^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{0}\text{n}$	2.8×10^{-12} J
${}^{6}_{3}\text{Li} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow 2{}^{4}_{2}\text{He}$	3.6×10^{-12} J

Para superar las fuerzas de repulsión entre los núcleos, estas reacciones se llevan a cabo a temperaturas extremadamente altas, del orden de 100 millones de grados Celsius. La primera reacción es en particular atractiva porque la disponibilidad de deuterio es prácticamente inagotable. El volumen total de agua en la Tierra es cercano a 1.5×10^{21} L. Dado que la abundancia natural de deuterio es de 1.5×10^{-2}%, esta cantidad representa un total de 4.5×10^{21} g o 5.0×10^{15} toneladas. El costo que representa preparar el deuterio es mínimo comparado con el valor de la energía liberada en la reacción.

En contraste con el proceso de fisión, la fusión nuclear parece ser una fuente de energía muy promisoria, al menos "en teoría". Aunque la contaminación térmica pudiera ser un problema, la fusión tiene las siguientes ventajas: 1) los combustibles son baratos y casi inagotables y 2) el proceso genera pocos desperdicios radiactivos. Si una máquina

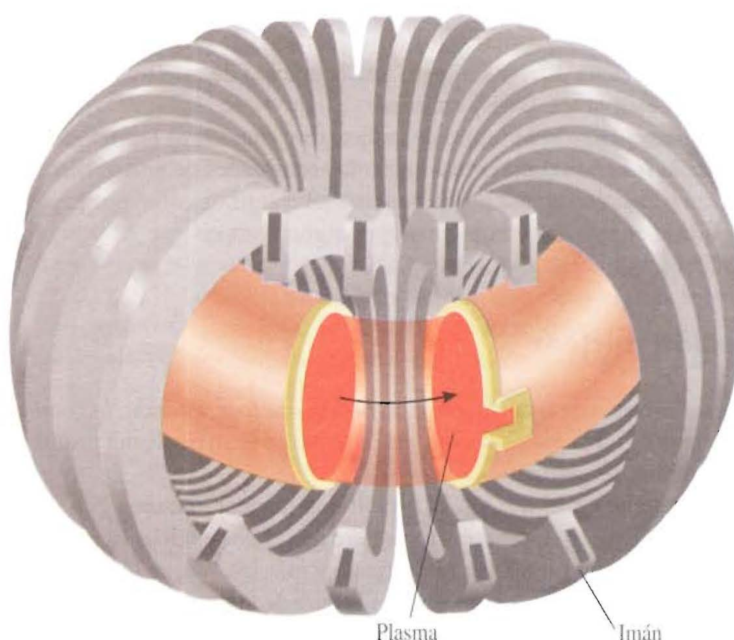


FIGURA 23.15 *Un confinador magnético de plasma llamado tokamak.*

de fusión dejara de funcionar, se apagaría completa e instantáneamente, sin peligro de que se fundiera.

Si la fusión nuclear es tan especial, ¿por qué no existe al menos un reactor de fusión que produzca energía? Aunque se pudiera disponer del conocimiento científico para diseñarlo, aún no se han superado las dificultades técnicas. El problema fundamental es encontrar la forma de mantener unidos a los núcleos el tiempo suficiente y a la temperatura apropiada para que se lleve a cabo la fusión. Las moléculas no pueden existir a temperaturas cercanas a 100 millones de grados Celsius, además, todos o la mayoría de los átomos quedarían despojados de sus electrones. Este *estado de materia es una mezcla gaseosa de iones positivos y electrones* conocida como ***plasma***. Lograr contener este plasma es una tarea formidable. ¿Qué recipiente sólido puede existir a estas temperaturas? Ninguno, a menos que la cantidad de plasma sea pequeña; pero entonces, la superficie del sólido enfriaría de inmediato la muestra y apagaría la reacción de fusión. Este problema se puede resolver empleando un *confinamiento magnético*. Como el plasma se compone de partículas cargadas que se mueven a velocidades elevadas, un campo magnético ejercería fuerza sobre él. Como se ilustra en la figura 23.15, el plasma confinado en un campo magnético complejo se mueve a través de un túnel en forma de dona. Así, el plasma nunca entra en contacto con las paredes del recipiente.

Otro diseño prometedor es el que utiliza rayos láser de alta potencia para iniciar la reacción de fusión. En las pruebas que se llevan a cabo, varios rayos láser transfieren energía a una pequeña pastilla de combustible. Los rayos calientan la pastilla y provocan su *implosión*, es decir, se colapsa desde todos los puntos y se comprime hasta que su volumen es mínimo (figura 23.16); como consecuencia se lleva a cabo la fusión. Al igual que el método de confinamiento magnético, la fusión con rayos láser presenta varias dificultades técnicas que aún se deben resolver antes de ponerla en práctica en gran escala.

La bomba de hidrógeno

Los problemas técnicos inherentes al diseño de un reactor de fusión nuclear no interfieren en la producción de una bomba de hidrógeno, a la que también se le llama bomba

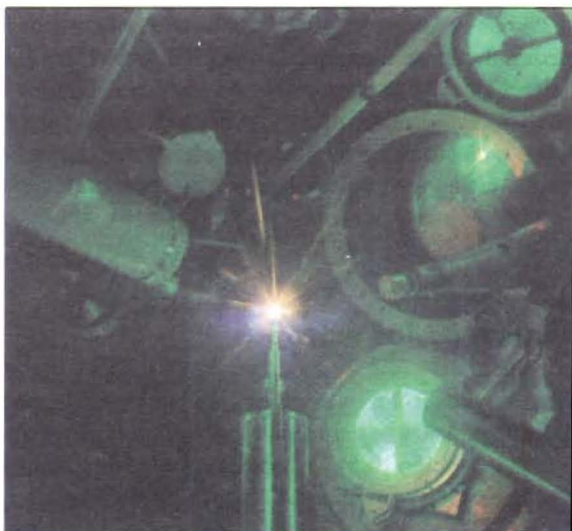
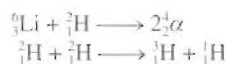


FIGURA 23.16 *Esta reacción de fusión en pequeña escala se produjo en el Lawrence Livermore National Laboratory utilizando el láser Nova, el más potente del mundo.*



FIGURA 23.17 *Explosión de una bomba termonuclear.*

termonuclear. En este caso, el objetivo es tener toda la potencia, no el control. La bomba de hidrógeno no contiene hidrógeno o deuterio gaseosos, sino deuterio de litio sólido (LiD) que se puede empaquetar fuertemente. La detonación de una bomba de hidrógeno sucede en dos etapas: primero hay una reacción de fisión y luego una reacción de fusión. La temperatura necesaria para esta última se logra con una bomba atómica; en cuanto ésta explota, se llevan a cabo las siguientes reacciones que liberan cantidades enormes de energía (figura 23.17):



$$ {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow 2{}^{4}_{2}\alpha $$
$$ {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} $$

En una bomba de fusión no hay masa crítica y la fuerza de la explosión sólo está limitada por la cantidad de reactivos presentes. Se dice que las bombas termonucleares son "más limpias" que las bombas atómicas porque los únicos isótopos radiactivos que producen son los productos de la fisión inicial y el tritio, que es un emisor débil de

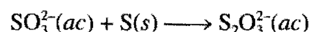
partículas β ($t_{\frac{1}{2}}$ = 12.5 años). Sin embargo, la bomba de fusión puede tener efectos más nocivos para el medio ambiente si en su construcción se incorpora algún material no fisionable, como el cobalto. Al ser bombardeado por los neutrones, el cobalto-59 se transforma en cobalto-60, que es un emisor muy fuerte de rayos γ, cuya vida media es de 5.2 años. Los isótopos radiactivos de cobalto en los fragmentos o en la lluvia radiactiva de una explosión termonuclear podrían ser fatales para los sobrevivientes a la explosión inicial.

23.7 Aplicaciones de los isótopos

Los isótopos radiactivos y los isótopos estables semejantes tienen muchas aplicaciones en la ciencia y la medicina. Antes se describió el uso de éstos para estudiar los mecanismos de reacción (véase la sección 13.5) y establecer la edad de los objetos (página 919 y sección 23.3). En este apartado se analizarán algunos ejemplos más.

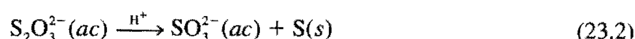
Resolución de estructuras

La fórmula del ion tiosulfato es $S_2O_3^{2-}$. Durante varios años, los químicos dudaron de que los dos átomos de azufre ocuparan posiciones equivalentes en el ion. El ion tiosulfato se prepara por tratamiento del ion sulfito con azufre elemental:



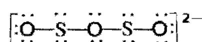
$$SO_3^{2-}(ac) + S(s) \longrightarrow S_2O_3^{2-}(ac)$$

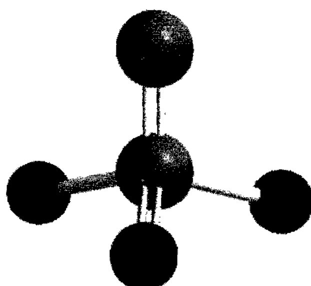
Cuando el tiosulfato se trata con ácido diluido se invierte la reacción, el ion sulfito se regenera y el azufre elemental precipita:



$$S_2O_3^{2-}(ac) \xrightarrow{H^+} SO_3^{2-}(ac) + S(s) \qquad (23.2)$$

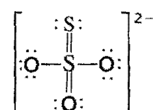
Si esta secuencia se inicia con azufre elemental enriquecido con el isótopo radiactivo azufre-35, éste actúa como una "etiqueta" para los átomos de S. Toda la marca radiactiva se encuentra en el precipitado de azufre de la ecuación (23.2), y ninguna aparece en los iones sulfito finales. Es claro entonces que los dos átomos de azufre del ion $S_2O_3^{2-}$ no tienen equivalencia estructural, como sería el caso





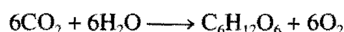
$S_2O_3^{2-}$

En otras palabras, el isótopo radiactivo estaría presente tanto en el precipitado de azufre elemental como en el ion sulfito. A partir de los estudios espectroscópicos, ahora se sabe que la estructura del ion tiosulfato es



Estudio de la fotosíntesis

Los isótopos tienen muchas aplicaciones en el estudio de la fotosíntesis. La reacción global de este proceso se representa como



$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

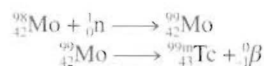
Como se describió en la sección 13.5, el isótopo de ^{18}O se utilizó para determinar el origen del O_2. Con el isótopo radiactivo ^{14}C, fue posible aislar los productos intermedios de la fotosíntesis y medir la cantidad de radiactividad en cada compuesto de carbono a partir de $^{14}CO_2$. De este modo, se pudo trazar con facilidad la ruta desde el CO_2, pasando por los compuestos intermedios, hasta llegar al carbohidrato. *Los isótopos de un elemento, en particular los isótopos radiactivos que se utilizan para trazar la ruta de los átomos en un proceso químico o biológico*, se llaman ***trazadores***.

Los isótopos en la medicina

Los trazadores también tienen aplicaciones en el diagnóstico clínico. El sodio-24 (un emisor β con una vida media de 14.8 horas), que se inyecta en el torrente sanguíneo como disolución salina, se puede rastrear para seguir el flujo sanguíneo y descubrir obstrucciones o estrecheces en el sistema circulatorio. El yodo-131 (un emisor β con una vida media de ocho días) se utiliza para medir la actividad de la glándula tiroides. Para detectar algún problema en su funcionamiento, se le da de beber al paciente una disolución que contenga una cantidad conocida de $Na^{131}I$ y se mide la radiactividad de la tiroides para ver si el yodo se absorbe a la velocidad normal. Por supuesto, la cantidad de radioisótopo que se utiliza en los humanos debe ser mínima; de lo contrario, el paciente podría sufrir daño permanente por la radiación de alta energía. Con el yodo-123 (un emisor de rayos γ), otro isótopo radiactivo del yodo, se pueden obtener imágenes del cerebro (figura 23.18).

El tecnecio es uno de los elementos más útiles en la medicina nuclear. Aunque es un metal de transición, todos sus isótopos son radiactivos. Se prepara en el laboratorio por medio de las siguientes reacciones nucleares:

El tecnecio fue el primer elemento preparado artificialmente.



$$^{98}_{42}Mo + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{99}_{42}Mo$$
$$^{99}_{42}Mo \longrightarrow ^{99m}_{43}Tc + ^{0}_{-1}\beta$$

donde el exponente m denota que el isótopo de tecnecio-99 se produce en su estado nuclear excitado. Este isótopo es una valiosa herramienta de diagnóstico debido a que su vida media es de unas seis horas, y se desintegra por radiación γ a tecnecio-99 en su estado nuclear fundamental. El paciente toma o se le inyecta una disolución que contenga ^{99m}Tc; al detectar los rayos γ emitidos por el ^{99m}Tc, los médicos pueden obtener imágenes de órganos como corazón, hígado y pulmones.

La principal ventaja de emplear los isótopos radiactivos como trazadores es que son fácilmente detectables. Con técnicas fotográficas o con aparatos llamados contadores de

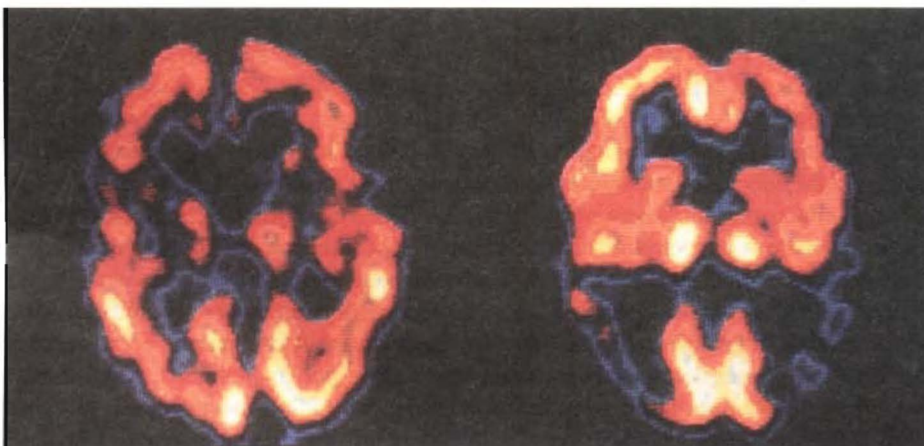


FIGURA 23.18 *Imágenes del cerebro obtenidas con un compuesto marcado con yodo-123. Izquierda: un cerebro normal. Derecha: el cerebro de un paciente con enfermedad de Alzheimer.*

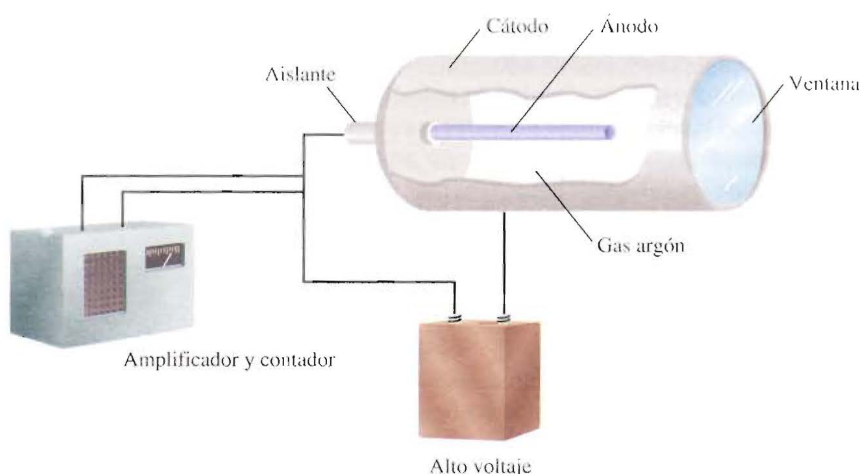


FIGURA 23.19 *Diagrama esquemático de un contador Geiger. La radiación (α, β o γ) que entra por la ventana ioniza el gas argón y se genera un pequeño flujo de corriente entre los electrodos. Esta corriente se amplifica y se utiliza para lanzar un destello o para hacer funcionar un contador con un manipulador sonoro.*

centelleo se pueden medir cantidades muy pequeñas. En la figura 23.19 se muestra el diagrama de un contador Geiger, un instrumento muy común en los laboratorios médicos y científicos para detectar la radiación.

23.8 Efectos biológicos de la radiación

En esta sección se analizarán brevemente los efectos de la radiación en los sistemas biológicos; pero antes se definirán las mediciones cuantitativas de la radiación. La unidad fundamental de la radiactividad es el *curie* (Ci), que corresponde, exactamente, a 3.70×10^{10} desintegraciones nucleares por segundo. Esta velocidad de desintegración equivale a 1 g de radio. Un *milicurie* (mCi) es un milésimo de curie; de modo que 10 mCi de una muestra de carbono-14 es la cantidad que experimenta

$$(10 \times 10^{-3})(3.70 \times 10^{10}) = 3.70 \times 10^{8}$$

desintegraciones por segundo. La intensidad de la radiación depende del número de desintegraciones, así como de la energía y tipo de radiación emitida. La unidad común de la dosis de radiación que se absorbe es el *rad* (***r****adiation* ***a****bsorbed* ***d****ose*, o dosis de radiación absorbida), que es la cantidad de radiación que lleva a la absorción de 1×10^{-5} J por gramo de material irradiado. El efecto biológico de la radiación depende de la región del cuerpo que se haya expuesto y del tipo de radiación. Por esta razón, el rad a menudo se multiplica por un factor llamado RBE (***r****elative* ***b****iological* ***e****ffectiveness*, eficacia biológica relativa). El producto se llama *rem* (***r****oentgen* ***e****quivalent for* ***m****an*, equivalente roentgen para el hombre):

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ rad} \times 1 \text{ RBE}$$

De los tres tipos de radiación nuclear, las partículas α suelen ser las menos penetrantes; las partículas β son más penetrantes que las partículas α, pero menos que los rayos γ. Los rayos gamma son de alta energía y de longitudes de onda muy cortas; además, como no llevan carga, no se pueden detener por los materiales protectores con la misma facilidad, como se hace con las partículas α y β. Sin embargo, si se ingiere un emisor α o β, sus efectos dañinos se agravan porque los órganos estarán sujetos a una radiación constante de corto alcance. Por ejemplo, el estroncio-90, un emisor β, es capaz de reemplazar el calcio de los huesos, donde el daño es mayor.

En la tabla 23.6 se enumera la cantidad promedio de radiación anual que reciben los estadounidenses. Debe señalarse que al exponerse a una dosis de radiación a corto plazo

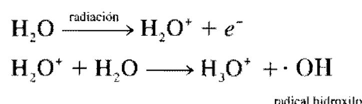
Tabla 23.6 Dosis promedio de radiación anual de los estadounidenses

Fuente	Dosis (mrem/año)*
Rayos cósmicos	20-50
Fondo y alrededores	25
Cuerpo humano†	26
Rayos X de uso clínico y dental	50-75
Viajes aéreos	5
Pruebas bélicas fallidas	5
Desechos nucleares	2
Total	133-188

* *mrem = 1 millirem = 1 × 10^{-3} rem.*
† *La radiactividad en el cuerpo proviene de los alimentos y del aire.*

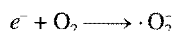
de 50 a 200 rem disminuye la cuenta de glóbulos blancos, además de otras complicaciones, mientras que una dosis de 500 rem o más puede provocar la muerte en el lapso de algunas semanas. Los estándares de seguridad no permiten a los trabajadores nucleares exponerse a más de 5 rem por año, y al público en general a más de 0.5 rem de la radiación que produce el hombre.

La base química del daño causado por la radiación es la radiación ionizante. La radiación de partículas o de rayos γ puede quitar electrones a los átomos y moléculas que se encuentren en su trayectoria, formando así iones y radicales. Los ***radicales*** (también llamados *radicales libres*) son *fragmentos moleculares que tienen uno o más electrones desapareados; casi siempre tienen una vida corta y son muy reactivos.* Por ejemplo, cuando el agua se irradia con rayos γ, se forma la siguiente reacción:



$$H_2O \xrightarrow{\text{radiación}} H_2O^+ + e^-$$
$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underset{\text{radical hidroxilo}}{\cdot OH}$$

El electrón (en su forma hidratada) puede reaccionar después con el agua o con un ion hidrógeno para formar hidrógeno atómico, y con el oxígeno para formar el ion superóxido, O_2^- (un radical):



$$e^- + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^-$$

Los iones superóxido y otros radicales libres atacan las membranas celulares de los tejidos y una gran variedad de compuestos orgánicos, como enzimas y moléculas de DNA. Los compuestos orgánicos mismos pueden ionizarse directamente y destruirse por la radiación de alta energía.

Desde hace tiempo se sabe que la exposición a la radiación de alta energía puede inducir cáncer en seres humanos y en animales. Esta enfermedad se caracteriza por un crecimiento celular incontrolable. Por otra parte, está bien establecido que es posible destruir las células cancerosas con tratamientos de radiación adecuados. Esta terapia consiste en exponer al enfermo a una radiación suficiente para acabar con las células cancerosas sin matar demasiadas células normales y sin inducir otras formas de cáncer.

El daño que provoca la radiación a los sistemas vivos suele clasificarse como *somático* o *genético*. Las lesiones somáticas son aquellas que afectan al organismo durante su vida; como las quemaduras del Sol, las erupciones en la piel, el cáncer y las cataratas. El daño genético significa que hay cambios heredados o mutaciones genéticas. Por ejemplo, una persona cuyos cromosomas se dañaron o alteraron por la radiación, puede tener descendientes deformes.

Los cromosomas son los componentes de la célula que contienen el material genético (DNA).

Alimentos irradiados

Al ingerir alimentos procesados, es probable que se consuman ingredientes que se sometieron a radiación. En Estados Unidos, más de 10% de los vegetales y las especias se irradian para controlar los hongos, bombardeándolos con una dosis de rayos X equivalente a 60 millones de radiografías de tórax. Aunque la irradiación de alimentos se ha utilizado en una u otra forma por más de 40 años, ahora enfrenta un futuro incierto en ese país.

En 1953, la Armada de Estados Unidos inició un programa experimental de irradiación de alimentos con el fin de que las tropas pudieran tener comestibles frescos sin necesidad de refrigerarlos. El procedimiento es simple: los víveres se exponen a niveles altos de radiación para matar los insectos y las bacterias nocivas; después de empaquetarlos en recipientes herméticos, se pueden almacenar por meses sin que se descompongan. Las fuentes de radiación utilizadas para preservar la mayoría de los alimentos son el cobalto-60 y el cesio-137, que son emisores γ; también es posible usar los rayos X y los rayos de electrones.

Los beneficios de irradiar los alimentos son obvios: se reduce la demanda de energía porque no hay necesidad de refrigerarlos, lo que les permite permanecer más tiempo en los anaqueles, lo cual es de vital importancia en los países pobres. A pesar de ello, hay una gran oposición a este procedimiento: se teme que dichos alimentos sean por sí mismos radiactivos, aunque no hay evidencias. Una objeción más seria es que la irradiación puede destruir los nutrientes tales como vitaminas y aminoácidos. Además, la radiación ionizante produce especies reactivas, como los radicales hidroxilo, que a su vez reaccionan con moléculas orgánicas y producen sustancias potencialmente peligrosas. Es interesante notar que la cocción de los alimentos tiene los mismos efectos.



Las fresas irradiadas a 200 kilorrads (derecha) aún están frescas después de 15 días de almacenamiento a 4°C; las que no fueron irradiadas están enmohecidas.

Dosis de irradiación de alimentos y sus efectos*

Dosis	Efecto
Dosis baja (hasta 100 kilorads)	Inhibe el crecimiento de retoños en las papas, cebollas y ajos.
	Inactiva la triquina en el cerdo.
	Mata o evita la reproducción de insectos en los granos, frutas y vegetales cosechados.
Dosis media (100–1 000 kilorads)	Retarda la descomposición de la carne, el pollo y el pescado al matar microorganismos de putrefacción.
	Disminuye la salmonela (y otros microorganismos patógenos que nacen en los alimentos) en la carne, el pescado y el pollo.
	Prolonga el tiempo que pueden estar en exhibición las fresas y otras frutas al retardar el crecimiento de hongos.
Dosis alta (1 000 a 10 000 kilorads)	Esteriliza la carne, el pollo, el pescado y otros alimentos.
	Mata microorganismos e insectos en especias y condimentos.

*Fuente: *Chemical & Engineering News*, 5 de mayo (1986).

Ecuación clave

- $\Delta E = (\Delta m)c^2$ (23.1) Relación entre el defecto de masa y la energía liberada.

Resumen de hechos y conceptos

1. Para los núcleos estables de bajo número atómico, la relación neutrón-protón es cercana a uno. Para los núcleos estables más pesados, la relación se hace mayor que uno. Todos los núcleos con 84 o más protones son inestables y radiactivos. Los núcleos con números atómicos pares tienden a tener más isótopos estables que los que poseen números atómicos impares.
2. La energía de unión nuclear es una medida cuantitativa de la estabilidad nuclear. Es posible calcular esta energía si se conoce el defecto de masa del núcleo.
3. Los núcleos radiactivos emiten partículas α, partículas β, positrones o rayos γ. La ecuación de una reacción nuclear incluye las partículas emitidas, y deben balancearse tanto los números de masa como los números atómicos.
4. El uranio-238 es el progenitor de una serie de desintegración radiactiva natural que se utiliza para determinar la edad de las rocas.
5. Los elementos radiactivos artificiales se generan al bombardear otros elementos con partículas α, neutrones o protones acelerados.
6. La fisión nuclear es la división de un núcleo grande en dos núcleos pequeños y uno o más neutrones. Cuando los neutrones libres se capturan de modo eficiente por otros núcleos, ocurre una reacción en cadena.
7. Los reactores nucleares utilizan el calor de una reacción de fisión controlada para producir energía. Los tres tipos de reactores más importantes son los reactores de agua ligera, los reactores de agua pesada y los reactores de cría.
8. La fusión nuclear, que es el tipo de reacción que se produce en el Sol, es la combinación de dos núcleos ligeros para formar uno más pesado; la fusión sólo se lleva a cabo a temperaturas muy altas, por lo que la fusión nuclear controlada en gran escala aún no se puede llevar a cabo.
9. Los isótopos radiactivos se detectan con facilidad y, por tanto, son excelentes trazadores en las reacciones químicas y en el diagnóstico clínico.
10. La radiación de alta energía daña a los sistemas vivos por la ionización y la formación de radicales libres.

Palabras clave

Preguntas y problemas

Reacciones nucleares

Preguntas de repaso

23.1 ¿En qué se diferencian las reacciones nucleares de las reacciones químicas ordinarias?

23.2 ¿Cuáles son los pasos para balancear las ecuaciones nucleares?

23.3 ¿Cuál es la diferencia entre ${}^{0}_{-1}e$ y ${}^{0}_{-1}\beta$?

23.4 ¿Cuál es la diferencia entre un electrón y un positrón?

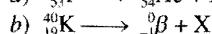
Problemas

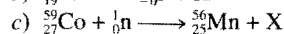
23.5 Complete las siguientes ecuaciones nucleares e identifique la especie X en cada caso:

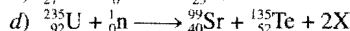
a) ${}^{26}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + \mathrm{X}$
b) ${}^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co} + \mathrm{X}$
c) ${}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{94}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{139}_{36}\mathrm{Ba} + 3\mathrm{X}$
d) ${}^{53}_{24}\mathrm{Cr} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + \mathrm{X}$
e) ${}^{20}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{20}_{9}\mathrm{F} + \mathrm{X}$

23.6 Complete las siguientes ecuaciones nucleares e identifique la especie X en cada caso:


a) $^{135}_{53}I \longrightarrow {}^{135}_{54}Xe + X$


b) $^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + X$


c) $^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{56}_{25}Mn + X$


d) $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{99}_{40}Sr + {}^{135}_{52}Te + 2X$

Estabilidad nuclear

Preguntas de repaso

23.7 Describa las reglas generales para predecir la estabilidad nuclear.

23.8 ¿Qué es el cinturón de estabilidad?

23.9 ¿Por qué es imposible que exista el isótopo $^{2}_{2}He$?

23.10 Defina los conceptos de energía de unión nuclear, defecto de masa y nucleón.

23.11 ¿Cómo se puede calcular la energía de unión nuclear con la ecuación de Einstein, $E = mc^2$?

23.12 ¿Por qué es preferible usar la energía de unión nuclear por nucleón para comparar la estabilidad de distintos núcleos?

Problemas

23.13 El radio de un núcleo de uranio-235 es de casi 7.0×10^{-3} pm. Calcule la densidad del núcleo en g/cm^3. (Suponga que la masa del átomo es de 235 uma.)

23.14 Para cada uno de los siguientes pares, prediga cuál isótopo es el menos estable: *a)* $^{6}_{3}Li$ o $^{9}_{3}Li$, *b)* $^{23}_{11}Na$ o $^{25}_{11}Na$, *c)* $^{48}_{20}Ca$ o $^{48}_{21}Sc$.

23.15 Para cada uno de los siguientes pares, prediga cuál elemento tiene más isótopos estables: *a)* Co o Ni, *b)* F o Se, *c)* Ag o Cd.

23.16 Para cada par de isótopos mostrados, indique cuál esperaría que fuese radiactivo: *a)* $^{20}_{10}Ne$ y $^{17}_{10}Ne$, *b)* $^{40}_{20}Ca$ y $^{45}_{20}Ca$, *c)* $^{95}_{42}Mo$ y $^{92}_{43}Tc$, *d)* $^{195}_{80}Hg$ y $^{196}_{80}Hg$, *e)* $^{209}_{83}Bi$ y $^{247}_{96}Cm$.

23.17 Dado que


$$H(g) + H(g) \longrightarrow H_2(g) \qquad \Delta H° = -436.4 \text{ kJ}$$

calcule el cambio de masa (en kg) por mol de H_2 formado.

23.18 Los cálculos muestran que la producción total de energía del Sol es de 5×10^{26} J/s. ¿Cuál es la correspondiente pérdida de masa en kg/s del Sol?

23.19 Calcule la energía de unión nuclear (en J) y la energía de unión nuclear por nucleón de los siguientes isótopos: *a)* $^{7}_{3}Li$ (7.01600 uma) y *b)* $^{35}_{17}Cl$ (34.95952 uma).

23.20 Calcule la energía de unión nuclear (en J) y la energía de unión nuclear por nucleón de los siguientes isótopos: *a)* $^{4}_{2}He$ (4.0026 uma) y *b)* $^{184}_{74}W$ (183.9510 uma).

Radiactividad natural

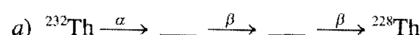
Preguntas de repaso

23.21 Describa los factores que llevan la desintegración nuclear.

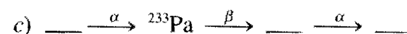
23.22 Explique el principio en el que se basa el uso de los isótopos radiactivos para determinar la edad de los materiales.

Problemas

23.23 Llene los espacios en blanco en las siguientes series de desintegración radiactiva:


a) $^{232}Th \xrightarrow{\alpha} __ \xrightarrow{\beta} __ \xrightarrow{\beta} {}^{228}Th$


b) $^{235}U \xrightarrow{\alpha} __ \xrightarrow{\beta} __ \xrightarrow{\alpha} {}^{227}Ac$


c) $__ \xrightarrow{\alpha} {}^{233}Pa \xrightarrow{\beta} __ \xrightarrow{\alpha} __$

23.24 Una sustancia radiactiva decae de la siguiente manera:

Tiempo (días)	Masa (*g*)
0	500
1	389
2	303
3	236
4	184
5	143
6	112

Calcule la constante de velocidad de desintegración de primer orden y la vida media de la reacción.

23.25 La desintegración radiactiva de Tl-206 a Pb-206 tiene una vida media de 4.20 min. Comenzando con 5.00×10^{22} átomos de Tl-206, calcule el número de átomos que quedan después de 42.0 minutos.

23.26 Se encontró que una muestra de ^{90}Y aislada recientemente tenía una actividad de 9.8×10^5 desintegraciones por minuto a la 1:00 PM del 3 de diciembre de 1992. A las 2:15 PM del 17 de diciembre de 1992, su actividad era de 2.6×10^4 desintegraciones por minuto. Calcule la vida media del ^{90}Y.

23.27 ¿Por qué las series de desintegración radiactiva siguen una cinética de primer orden?

23.28 En la serie de desintegración del torio, el torio-232 pierde en total 6 partículas α y 4 partículas β en un proceso de 10 etapas. ¿Cuál es el isótopo final producido?

23.29 El estroncio-90 es uno de los productos de la fisión del uranio-235. Este isótopo del estroncio es radiactivo, y tiene una vida media de 28.1 años. Calcule cuántos años tomará para que 1.00 g del isótopo se reduzca a 0.200 g por desintegración.

23.30 Considere la serie de decaimiento


$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D$$

donde A, B y C son isótopos radiactivos con vidas medias de 4.50 s, 15.0 días y 1.00 s, respectivamente, y D no es radiactivo. Comenzando con 1.00 mol de A, y nada de B, C o D, calcule el número de moles de A, B, C y D que quedan después de 30 días.

Transmutación nuclear

Preguntas de repaso

23.31 ¿Cuál es la diferencia entre desintegración radiactiva y transmutación nuclear?

23.32 ¿Cómo se logra la transmutación nuclear en la práctica?

Problemas

23.33 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para las siguientes reacciones e identifique la especie X: *a)* $X(p, \alpha)^{12}_{6}C$, *b)* $^{27}_{13}Al(d, \alpha)X$, *c)* $^{55}_{25}Mn(n, \gamma)X$

23.34 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para las siguientes reacciones e identifique la especie X: *a*) ${}^{80}_{34}Se(d, p)X$, *b*) $X(d, 2p){}^{9}_{3}Li$, *c*) ${}^{10}_{5}B(n, \alpha)X$

23.35 Describa cómo prepararía el isótopo astatinio-211 a partir de bismuto-209.

23.36 Uno de los sueños más acariciados por los alquimistas era producir oro a partir de elementos más baratos y abundantes. Finalmente, este sueño se hizo realidad cuando el ${}^{198}_{80}Hg$ se logró convertir en oro al bombardear este isótopo con neutrones. Escriba la ecuación balanceada de esta reacción.

Fisión nuclear

Preguntas de repaso

23.37 Defina los conceptos de fisión nuclear, reacción nuclear en cadena y masa crítica.

23.38 ¿Qué isótopos pueden experimentar fisión nuclear?

23.39 Explique cómo funciona una bomba atómica.

23.40 Explique qué funciones tienen el moderador y la varilla de control en un reactor nuclear.

23.41 Analice las diferencias entre un reactor de fisión nuclear de agua ligera y uno de agua pesada. ¿Cuáles son las ventajas de un reactor de cría sobre un reactor de fisión nuclear convencional?

23.42 No existe un tipo de energía que se produzca sin riesgos. Enumere los riesgos que representa para la sociedad el hecho de operar y abastecer una planta de energía eléctrica que quema carbón y compárelos con los riesgos que conlleva abastecer y operar una planta generadora de energía por fisión nuclear.

Fusión nuclear

Preguntas de repaso

23.43 Defina los conceptos de fusión nuclear, reacción termonuclear y plasma.

23.44 ¿Por qué los elementos pesados, como el uranio, experimentan fisión, mientras que los elementos ligeros, como el hidrógeno y litio, experimentan fusión?

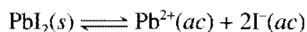
23.45 ¿Cómo funciona una bomba de hidrógeno?

23.46 ¿Qué ventajas tiene un reactor de fusión sobre un reactor de fisión? ¿Qué dificultades prácticas hay para operar un reactor de fusión en gran escala?

Aplicaciones de los isótopos

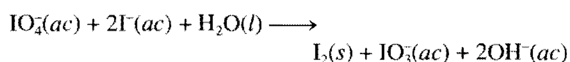
Problemas

23.47 Describa cómo usaría un isótopo radiactivo de yodo para demostrar que el siguiente proceso está en equilibrio dinámico:



$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac)$$

23.48 Considere la siguiente reacción redox:



$$IO_4^-(ac) + 2I^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow I_2(s) + IO_3^-(ac) + 2OH^-(ac)$$

Cuando se agrega KIO_4 a una disolución que contiene iones yoduro marcados con yodo-128 radiactivo, toda la radiactividad aparece en el I_2 y ninguna en el ion IO_3^-. ¿Qué se concluye acerca del mecanismo de este proceso redox?

23.49 Explique cómo utilizaría un trazador radiactivo para demostrar que los iones no están completamente inmóviles en los cristales.

23.50 Cada molécula de hemoglobina, la molécula que acarrea oxígeno en la sangre, contiene cuatro átomos de Fe. Explique cómo utilizaría el ${}^{59}_{26}Fe$ radiactivo ($t_{\frac{1}{2}}$ = 46 días) para demostrar que el hierro de un cierto alimento se incorpora en la hemoglobina.

Problemas adicionales

23.51 ¿Cómo funciona un contador Geiger?

23.52 Los núcleos con número par de protones y de neutrones son más estables que los que tienen número impar de protones y (o) de neutrones. ¿Cuál es la importancia de los números pares de protones y neutrones en este caso?

23.53 El tritio, ${}^{3}H$, es radiactivo y se desintegra emitiendo electrones. Su vida media es de 12.5 años. En el agua común, la relación entre átomos de ${}^{1}H$ y átomos de ${}^{3}H$ es de 1.0×10^{17} a 1. *a*) Escriba la ecuación nuclear balanceada para la desintegración del tritio. *b*) ¿Cuántas desintegraciones se observarán por minuto en una muestra de 1.00 kg de agua?

23.54 *a*) ¿Cuál es la actividad, en milicuries, de una muestra de 0.500 g de ${}^{237}_{93}Np$? (Este isótopo decae por emisión de partículas α y tiene una vida media de 2.20×10^6 años.) *b*) Escriba la ecuación nuclear balanceada de la desintegración del ${}^{237}_{93}Np$.

23.55 Las siguientes ecuaciones son de reacciones nucleares que se sabe que suceden en la explosión de una bomba atómica. Identifique a la especie X.

a) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{140}_{56}Ba + 3{}^{1}_{0}n + X$
b) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{144}_{55}Cs + {}^{90}_{37}Rb + 2X$
c) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{87}_{35}Br + 3{}^{1}_{0}n + X$
d) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{160}_{62}Sm + {}^{72}_{30}Zn + 4X$

23.56 Calcule las energías de unión nuclear, en J/nucleón, para las siguientes especies: *a*) ${}^{10}B$ (10.0129 uma), *b*) ${}^{11}B$ (11.00931 uma), *c*) ${}^{14}N$ (14.00307 uma), *d*) ${}^{56}Fe$ (55.9349 uma).

23.57 Escriba las ecuaciones nucleares completas de los siguientes procesos: *a*) el tritio, ${}^{3}H$, experimenta desintegración β, *b*) el ${}^{242}Pu$ experimenta emisión de partículas α, *c*) el ${}^{131}I$ experimenta desintegración β, *d*) el ${}^{251}Cf$ emite una partícula α.

23.58 El núcleo del nitrógeno-18 se sitúa arriba del cinturón de estabilidad. Escriba una ecuación de una reacción nuclear en la que este isótopo pueda alcanzar estabilidad.

23.59 ¿Por qué el estroncio-90 es un isótopo en particular peligroso para los humanos?

23.60 ¿Cómo pueden determinar los científicos la edad de un fósil?

23.61 Después del accidente de Chernobyl, a la gente que vivía cerca de la zona del reactor nuclear se le recomendó que tomara grandes cantidades de yoduro de potasio como medida de precaución. ¿Cuál es la base química de esta medida?

23.62 El astato, el último miembro del grupo 7A, se prepara por bombardeo de bismuto-209 con partículas α. *a*) Escriba una ecuación de la reacción. *b*) Represente la ecuación en forma abreviada, como se describió en la sección 23.4.

23.63 Para detectar bombas que puedan pasar de manera clandestina en los aviones, la Administración Federal de Aviación requerirá, en breve, que los principales aeropuertos de Estados Unidos instalen analizadores térmicos de neutrones. Con ellos se bombardea el equipaje con neutrones de baja energía, convirtiendo algunos núcleos de nitrógeno-14 en nitrógeno-15 con la emisión simultánea de rayos γ. Como el contenido de nitrógeno en los explosivos es por lo general alto, la detección de una dosis alta de rayos γ indicará la probable presencia de una bomba. *a*) Escriba una ecuación del proceso nuclear. *b*) Compare esta técnica con el método convencional de detección por rayos X.

23.64 ¿Por qué se requiere una temperatura de unos 100 millones de grados Celsius para lograr la fusión nuclear en el laboratorio, si dicha temperatura es mucho mayor de la que hay en el interior del Sol (15 millones de grados Celsius)?

23.65 El tritio contiene un protón y dos neutrones. ¿Por qué entonces este isótopo es radiactivo aunque no haya repulsión entre protones en el núcleo?

23.66 La velocidad de desintegración de una muestra de carbono-14 que se obtiene de un árbol joven es de 0.260 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. Otra muestra de madera de un objeto que se recuperó en una excavación arqueológica da una velocidad de decaimiento de 0.186 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. ¿Cuál es la edad del objeto?

23.67 La utilidad de datar con carbono radiactivo se limita a objetos que tengan no más de 50 000 años. ¿Qué porcentaje de carbono-14 contenido en la muestra inicial permanece después de este lapso?

23.68 El isótopo radiactivo de potasio-40 se desintegra a argón-40 con una vida media de 1.2×10^9 años. *a*) Escriba una ecuación balanceada de la reacción. *b*) Se encuentra que una muestra de roca lunar contiene 18% de potasio-40 y 82% de argón en masa. Calcule la edad de la roca en años.

23.69 Tanto el bario (Ba) como el radio (Ra) pertenecen al grupo 2A, por lo que se espera que tengan propiedades químicas semejantes. Sin embargo, el Ra no se encuentra en los minerales de bario; por el contrario, se encuentra en los minerales de uranio. Explique esto.

23.70 La eliminación de los desechos nucleares es una de las preocupaciones principales de la industria nuclear. Al elegir un ambiente seguro y estable para almacenar los desechos nucleares, se debe tomar en cuenta el calor que se libera durante la desintegración nuclear. Considere, por ejemplo, β del ^{90}Sr (89.907738 uma):



$$^{90}_{38}Sr \longrightarrow {}^{90}_{39}Y + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 28.1 \text{ años}$$

El ^{90}Y (89.907152 uma) se desintegra a su vez de la siguiente manera:



$$^{90}_{39}Y \longrightarrow {}^{90}_{40}Zr + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 64 \text{ hr}$$

El zirconio-90 (89.904703 uma) es un isótopo estable. *a*) Utilice el defecto de masa para calcular la energía liberada (en joules) en cada una de las dos desintegraciones anteriores. (La masa del electrón es de 5.4857×10^{-4} uma.) *b*) Comenzando con un mol de ^{90}Sr, calcule el número de moles de este isótopo que se desintegraron en un año. *c*) Calcule la cantidad de calor liberado (en kilojoules) correspondiente al número de moles de ^{90}Sr que decayeron a ^{90}Zr en el inciso *b*).

23.71 Qué isótopo es más peligroso para la salud: un isótopo radiactivo con una vida media corta o uno con una vida media larga? Explique esto. [Suponga que ambos emiten el mismo tipo de radiación (α o β) y la energía por partícula emitida es semejante.]

23.72 Como consecuencia de la exposición a la radiación que se liberó durante el accidente nuclear de Chernobyl, la dosis de yodo-131 en una persona es de 7.4 mCi (1 mCi = 1×10^{-3} Ci). Utilice la relación de velocidad = λN para calcular el número de átomos de yodo-131 que corresponden a esta radiactividad. (La vida media del I-131 es de 8.1 días.)

23.73 Con referencia a La química en acción de la página 936, ¿por qué es prácticamente improbable que los alimentos irradiados se vuelvan radiactivos?

23.74 A partir de la definición de curie, calcule el número de Avogadro, dado que la masa molar del Ra-226 es de 226.03 g/mol y se desintegra con una vida media de 1.6×10^3 años.

23.75 *a*) A partir de 1994 se sintetizaron los elementos 110, 111 y 112. El elemento 110 se produjo al bombardear ^{208}Pb con ^{62}Ni, el elemento 111 se creó al bombardear ^{209}Bi con ^{64}Ni, y el elemento 112 se produjo al bombardear ^{208}Pb con ^{66}Zn. Escriba una ecuación para cada síntesis. Prediga las propiedades químicas de estos elementos. Utilice X para definir al elemento 110, Y para el elemento 111 y Z para el elemento 112. *b*) En 1999, científicos nucleares mostraron la evidencia de tres nuevos elementos: 114, 116 y 118. El elemento 118 se sintetizó al bombardear ^{208}Pb con ^{86}Kr, que luego experimenta una desintegración α para formar los elementos 116 y 114. El elemento 114 también se sintetizó independientemente al bombardear ^{244}Pu con ^{48}Ca. Escriba una ecuación para cada síntesis y desintegración radiactiva. Prediga las propiedades químicas de estos elementos. Utilice X para el elemento 114, Y para el 116 y Z para el 118.

23.76 Las fuentes de energía en la Tierra abarcan a los combustibles fósiles, la energía geotérmica, gravitacional, hidroeléctrica, la fisión y fusión nuclear, la energía solar y el viento. ¿Cuáles de éstas tienen un "origen nuclear", ya sea directa o indirectamente?

23.77 Una persona recibió un regalo anónimo consistente en un cubo decorativo que puso en su escritorio. Meses después enfermó y murió. Las investigaciones llevaron a concluir que la causa de la muerte se relacionó con el cubo. La caja estaba sellada y no contenía compuestos tóxicos, ¿qué pudo haber ocasionado la muerte de la persona?

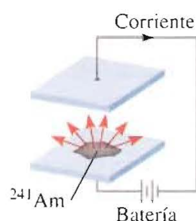
23.78 Identifique dos de los elementos radiactivos más abundantes en la Tierra. Explique por qué aún existen. (Tal vez necesite consultar un manual de química.)

23.79 *a*) Calcule la energía liberada durante la desintegración del isótopo de U-238 a Th-234. Las masas atómicas están dadas por: U-238: 238.0508 uma; Th-234: 234.0436 uma; He-4: 4.0026 uma. *b*) La energía liberada en el proceso del inciso *a*) se transforma en energía cinética del núcleo de

Th-234 recuperado y de la partícula α. ¿Cuál de los dos tendrá más velocidad? Explique su respuesta.

23.80 El cobalto-60 es un isótopo que se desintegra por emisión de rayos γ y se utiliza en el diagnóstico clínico y el tratamiento del cáncer. Calcule la longitud de onda de la radiación en nanómetros si la energía de los rayos γ es de 2.4×10^{-13} J/fotón.

23.81 El Am-241 se utiliza en los detectores de humo porque tiene una vida media larga (458 años) y las partículas α que emite tienen la energía suficiente para ionizar a las moléculas del aire. Dado el siguiente diagrama esquemático de un detector de humo, explique cómo funciona.



23.82 Los ingredientes del vino contienen, entre otros, átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Una botella de vino se selló hace unos 6 años. ¿Cuál de los isótopos radiactivos escogería para confirmar la edad del vino? Las vidas medias de los isótopos son: ^{13}C: 5 730 años; ^{15}O: 124 s; ^{3}H: 12.5 años. Suponga que se conocían las actividades de los isótopos al momento de sellar la botella.

23.83 Mencione dos ventajas de un submarino nuclear sobre un submarino convencional.

23.84 En 1997, un científico de un centro nuclear de Rusia cubrió una esfera de uranio-235 enriquecido con una delgada capa de cobre. De pronto, hubo una enorme explosión radiactiva que tiñó de azul el aire. Tres días después, el científico murió por exposición a la radiación. Explique las causas del accidente (*Sugerencia*: el cobre es un metal que refleja los neutrones con eficiencia.)

Respuestas a los ejercicios

23.1 $^{78}_{34}$Se. **23.2** 2.63×10^{-10} J; 1.26×10^{-12} J nucleón. **23.3** $^{106}_{46}\text{Pd} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{109}_{47}\text{Ag} + ^{1}_{1}\text{p}$.



Misterio químico

La falsificación de arte del siglo

Han Van Meegeren debe ser uno de los pocos falsificadores que se han congratulado por el análisis técnico de su trabajo. En 1945 la policía holandesa lo capturó por el cargo de vender una pintura del artista holandés Jan Vermeer (1632-1675) a la Alemania nazi. Este crimen podía castigarse con la muerte. Van Meegeren alegó que no sólo la pintura en cuestión, titulada *La mujer descubierta en adulterio*, era una falsificación, sino que también había reproducido otros "Vermeers".

Para probar su inocencia, van Meegeren reprodujo otro Vermeer para demostrar su habilidad para imitar al maestro holandés. Se le exoneró de los cargos de colaborar con el enemigo, pero fue convicto por falsificación. Murió de un paro cardiaco antes de poder cumplir su sentencia de un año. Veinte años después de su muerte, estudiosos del arte han debatido sobre si al menos uno de sus supuestos trabajos, *Cristo y sus discípulos en Emmaus*, era una falsificación o un Vermeer genuino. El misterio se resolvió en 1968, con una técnica radioquímica.

El blanco de plomo —carbonato hidróxido de plomo [$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$]— es un pigmento que han utilizado los artistas durante siglos. El metal presente en el compuesto se extrae de su mineral, galena (PbS), el cual contiene uranio y sus productos hijos que están en equilibrio radiactivo con este isótopo. Esto significa que un cierto isótopo se forma de su precursor tan rápido como se desintegra, de modo que su concentración (y su radiactividad) se mantiene constante en el tiempo. Este equilibrio se altera durante la extracción química del plomo de su mineral. En este proceso son particularmente importantes dos isótopos de la serie de desintegración del uranio: el ^{226}Ra ($t_{\frac{1}{2}}$ = 1 600 años) y ^{210}Pb ($t_{\frac{1}{2}}$ = 21 años) (véase la tabla 23.3). La mayor parte del ^{226}Ra se elimina durante la extracción del plomo de su mineral, pero en algún momento el ^{210}Pb termina en el blanco de plomo, junto con el isótopo estable de plomo (^{206}Pb). Al no haber más ^{226}Ra, su ancestro de vida relativamente larga, el ^{210}Pb comienza a desintegrarse sin que se pueda restituir. Este proceso continúa hasta que la actividad del ^{210}Pb una vez más está en equilibrio con la pequeña cantidad de ^{226}Ra que resiste el proceso de separación. Suponiendo que después de la extracción la relación de concentración de ^{210}Pb a ^{226}Ra en la muestra es 100:1, tomaría 270 años restablecer el equilibrio radiactivo del ^{210}Pb.

Si en verdad Vermeer pintó *Emmaus* a mediados del siglo XVII, el equilibrio radiactivo se hubiera restablecido en el pigmento de blanco de plomo por 1960; pero no fue así. El análisis radioquímico demostró que la pintura utilizada tenía menos de 100 años; así que Vermeer no pudo haber hecho esta pintura.



Cristo y sus discípulos en Emmaus, *pintura atribuida a Han van Meegeren.*

Pistas químicas

1. Escriba las ecuaciones de desintegración de ^{226}Ra y ^{210}Pb.
2. Considere la siguiente serie de desintegración consecutiva:

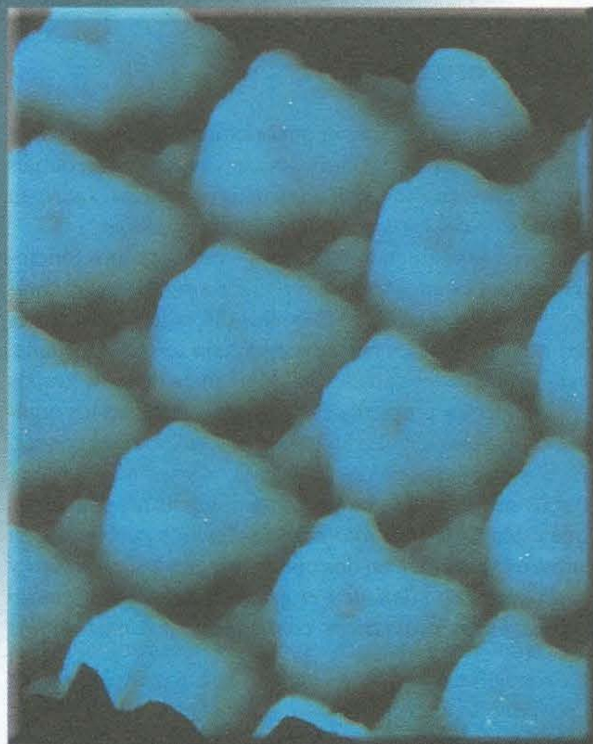


   donde A y B son isótopos radiactivos y C es un isótopo estable. Dado que la vida media de A es 100 veces la de B, trace las concentraciones de las tres especies contra el tiempo en un mismo gráfico. Si al inicio sólo A estaba presente, ¿qué especies alcanzarían el equilibrio radiactivo?
3. Las velocidades de desintegración radiactiva del ^{210}Pb y del ^{226}Ra en la pintura de blanco de plomo tomada de *Emmaus* en 1968 fueron 8.5 y 0.8 desintegraciones por minuto por gramo de plomo (dpm/g), respectivamente. *a*) ¿Cuántas vidas medias de ^{210}Pb han transcurrido entre 1660 y 1968? *b*) Si Vermeer hubiera pintado *Emmaus*, ¿cuál tendría que haber sido la velocidad de desintegración del ^{210}Pb en 1660? Discuta qué tan razonable es este valor de velocidad.
4. Para hacer que sus falsificaciones parecieran auténticas, van Meegeren reutilizó lienzos de pinturas viejas. Enrolló una de sus obras para hacerle grietas a la pintura de modo que la obra pareciera vieja. El examen de esta pintura con rayos X mostró no sólo la pintura que había debajo, sino también las grietas. Con esta prueba, ¿cómo pudieron saber los científicos que la pintura de encima era de fecha más reciente?

CAPÍTULO 24

Química orgánica

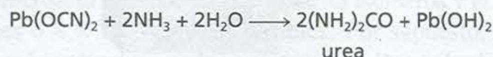




Una microfotografía electrónica de la molécula de benceno muestra claramente la estructura anular.

Introducción

La química orgánica estudia los compuestos del carbono. Los químicos del siglo XVIII utilizaban la palabra "orgánica" para describir las sustancias que se obtenían de fuentes vivas, como plantas y animales. Estos químicos creían que la naturaleza poseía cierta fuerza vital y que sólo las cosas vivas podían producir compuestos orgánicos. Esta concepción romántica se desechó en 1828 cuando Friedrich Wohler, un químico alemán, preparó urea, un compuesto orgánico, a partir de la reacción de dos compuestos inorgánicos, cianato de plomo y amoniaco acuoso:



$$Pb(OCN)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{urea}}{2(NH_2)_2CO} + Pb(OH)_2$$

En la actualidad se conocen más de 13 millones de compuestos orgánicos sintéticos y naturales. Este número es mucho mayor que los 100 000 o más compuestos inorgánicos que se conocen.

Recuerde que el enlace entre átomos iguales se denomina concatenación. La capacidad del carbono para formar cadenas se analizó en la sección 21.3.

24.1 Clases de compuestos orgánicos

El carbono puede constituir más compuestos que ningún otro elemento porque los átomos de carbono tienen la capacidad de formar enlaces carbono-carbono sencillos, dobles y triples y también de unirse entre sí formando cadenas o estructuras cíclicas. *La rama de la química que estudia los compuestos del carbono* es la ***química orgánica***.

Las clases de compuestos orgánicos se distinguen de acuerdo con los grupos funcionales que contienen. Un ***grupo funcional*** es *un grupo de átomos responsable del comportamiento químico de la molécula que lo contiene*. Moléculas diferentes que contienen la misma clase de grupo o grupos funcionales reaccionan de una forma semejante. Así, mediante el aprendizaje de las propiedades características de unos cuantos grupos funcionales, es posible estudiar y entender las propiedades de muchos compuestos orgánicos. En la segunda mitad de este capítulo se analizarán los grupos funcionales conocidos como alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos y aminas.

Elementos comunes en los compuestos orgánicos.

Todos los compuestos orgánicos se derivan de un grupo de compuestos conocidos como ***hidrocarburos*** debido a que están *formados sólo por hidrógeno y carbono*. Con base en la estructura, los hidrocarburos se dividen en dos clases principales: alifáticos y aromáticos. Los ***hidrocarburos alifáticos*** *no contienen el grupo benceno, o el anillo bencénico,* mientras que los ***hidrocarburos aromáticos*** *contienen uno o más anillos bencénicos.*

24.2 Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos se dividen en alcanos, alquenos y alquinos, que se estudian a continuación (figura 24.1).

Alcanos

Los ***alcanos*** *tienen la fórmula general* C_nH_{2n+2}*, donde* $n = 1, 2, \ldots$ La principal característica de las moléculas de los hidrocarburos alcanos es que *sólo presentan enlaces covalentes sencillos.* Los alcanos se conocen como ***hidrocarburos saturados*** porque *contienen el número máximo de átomos de hidrógeno que pueden unirse con la cantidad de átomos de carbono presentes.*

Para un determinado número de átomos de carbono, el hidrocarburo saturado contiene el mayor número de átomos de hidrógeno.

El alcano más sencillo (es decir, con $n = 1$) es el metano, CH_4, que es un producto natural de la descomposición bacteriana anaerobia de la materia vegetal subacuática. Debido a que se recolectó por primera vez en los pantanos, el metano llegó a conocerse

FIGURA 24.1 *Clasificación de los hidrocarburos.*

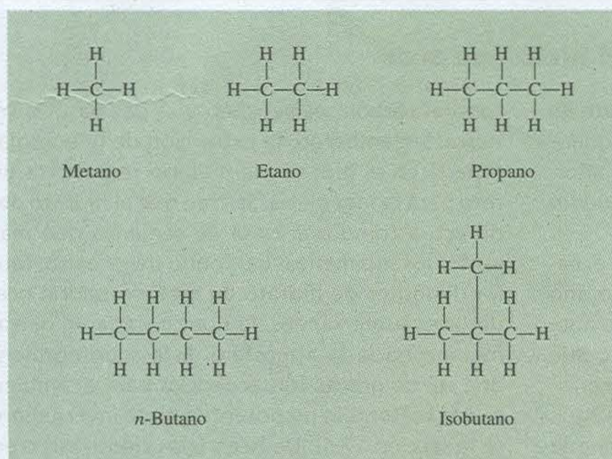


FIGURA 24.2 *Estructuras de los primeros cuatro alcanos. Observe que el butano puede existir en dos formas estructurales diferentes, denominadas isómeros estructurales.*

como "gas de los pantanos". Las termitas constituyen una fuente bastante inverosímil pero comprobada del metano. Cuando estos voraces insectos consumen madera, los microorganismos que habitan en su sistema digestivo degradan la celulosa (el componente principal de la madera) hasta metano, dióxido de carbono y otros compuestos. Se calcula que las termitas ¡producen anualmente 170 millones de toneladas de metano! También se produce en algunos procesos de tratamiento de desechos. A escala comercial, el metano se obtiene del gas natural. En la sección de La química en acción de la página 948 se describe un compuesto interesante formado por moléculas de metano y de agua.



Las termitas son una fuente natural de metano.

En la figura 24.2 se representan las estructuras de los primeros cuatro alcanos (desde $n = 1$ hasta $n = 4$). El gas natural es una mezcla de metano, etano y una pequeña cantidad de propano. En el capítulo 10 se revisó el esquema del enlace en el metano. En efecto, se supone que los átomos de carbono en todos los alcanos presentan hibridación sp^3. Las estructuras del etano y del propano son únicas dado que sólo hay una forma de unir los átomos de carbono en estas moléculas. Sin embargo, el butano tiene dos posibles esquemas de enlace, dando como resultado ***isómeros estructurales***, *n*-butano (la *n* indica normal) e isobutano, *moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero diferente estructura.* Los alcanos, como los isómeros estructurales del butano, se describen como de cadena lineal o de estructura ramificada. El *n*-butano es un alcano de cadena lineal porque los átomos de carbono están unidos a lo largo de una línea. En un alcano de cadena ramificada, como el isobutano, uno o más átomos de carbono están unidos, por lo menos a otros tres átomos de carbono.

En la serie de los alcanos, a medida que aumenta el número de átomos de carbono, se incrementa rápidamente el número de isómeros estructurales. Por ejemplo, el butano, C_4H_{10}, tiene dos isómeros; el decano, $C_{10}H_{22}$, tiene 75 isómeros y el alcano $C_{30}H_{62}$ ¡tiene más de 400 millones o 4×10^8 isómeros posibles! Por supuesto, la mayoría de estos isómeros no existe en la naturaleza ni se ha sintetizado. De cualquier manera, los números ayudan a explicar por qué el carbono se encuentra en muchos más compuestos que cualquier otro elemento.

El siguiente ejemplo se refiere al número de isómeros estructurales de un alcano.

Ejemplo 24.1 ¿Cuántos isómeros estructurales se pueden identificar para el pentano, C_5H_{12}?

La química en acción

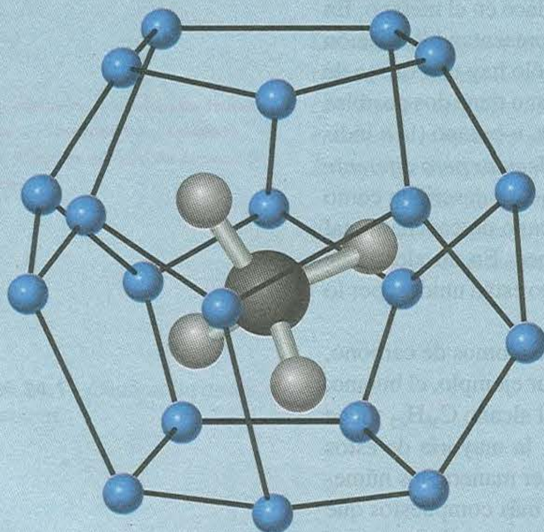
El hielo que arde

¿Hielo que arde? Sí, existe. Se conoce como *hidrato de metano* y hay suficiente como para cubrir los requerimientos energéticos de Estados Unidos durante años. Pero los científicos tienen que idear cómo extraerlo sin causar un desastre ambiental.

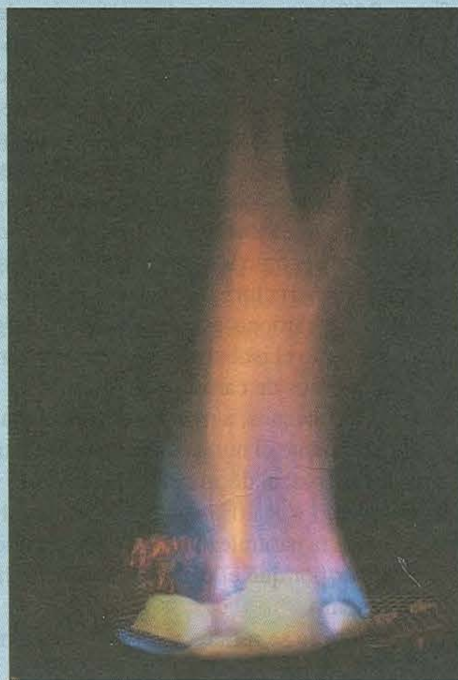
Las bacterias del sedimento del fondo de los océanos consumen materiales orgánicos y generan metano gaseoso. En condiciones de alta presión y baja temperatura, el metano forma el hidrato de metano, que consiste de moléculas simples de gas natural encerradas en jaulas cristalinas formadas por moléculas de agua congelada. Un banco de hidrato de metano tiene la apariencia de un cubo de hielo de color gris, pero si se le acerca un fósforo encendido, empezará a arder.

Las compañías petroleras tienen conocimiento del hidrato de metano desde la década de 1930, cuando empezaron a utilizar tuberías de alta presión para transportar el gas natural en lugares de clima frío. A menos que se elimine con cuidado toda el agua antes de introducir el gas en las tuberías, grandes cantidades de hidrato de metano impedirán el flujo del gas.

Se calcula que la reserva total de hidrato de metano de los océanos es de 10^{13} toneladas en contenido de carbono, casi el doble de la cantidad de carbono en todo el carbón, el petróleo y el gas natural sobre la tierra. Sin embargo, la extracción de la energía almacenada en el hidrato de metano representa un gran reto para la ingeniería. Se cree que el hidrato de metano actúa como una clase de cemento que mantiene juntos los sedimentos del fondo del océano. Modificar los depósitos de hidrato de metano podría ocasionar deslaves subterráneos, lo que causaría un derrame de metano hacia la atmósfera. Este acontecimiento podría ser de graves consecuencias para el ambiente, ya que el metano es un potente gas de invernadero (véase la sección 17.5). De hecho, los científicos creen que la liberación repentina de hidrato de metano pudo haber acelerado el final de la era glacial hace alrededor de 10 000 años. A medida que se fundió el hielo del casquete polar, aumentó el nivel de agua de los océanos más de 90 metros, sumergiendo las regiones árticas, ricas en depósitos de hidratos. El agua de los océanos, relativamente caliente, debe haber fundido los hidratos, con lo que pudo haber liberado grandes cantidades de metano, lo que condujo a un calentamiento global.

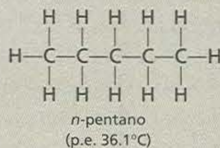


Hidrato de metano. La molécula de metano está encerrada en una jaula de moléculas de agua congelada (esferas azules) que se mantienen unidas por medio de enlaces de hidrógeno.

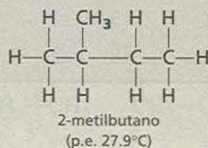


Hidrato de metano quemándose en el aire.

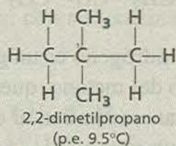
Razonamiento y solución Para moléculas pequeñas de hidrocarburos (ocho átomos de carbono o menos), es relativamente fácil determinar el número de isómeros estructurales por prueba y error. El primer paso es escribir la estructura de cadena lineal:



La segunda estructura debe ser, por necesidad, una cadena ramificada:



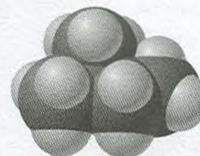
También es factible otra estructura ramificada:

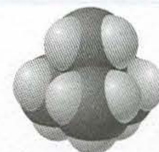


No se puede dibujar otra estructura para un alcano cuya fórmula molecular sea C_5H_{12}. Así, el pentano tiene tres isómeros estructurales, en los que los números de átomos de carbono e hidrógeno permanecen constantes a pesar de las diferencias de estructuras.

Ejercicio ¿Cuántos isómeros estructurales hay en el alcano C_6H_{14}?


n-pentano


2-metilbutano


2,2-dimetilpropano

Problema similar: 24.11.

En la tabla 24.1 se indican los puntos de fusión y de ebullición de los isómeros de cadena lineal de los primeros diez alcanos. Los primeros cuatro son gases a temperatura ambiente y del pentano al decano son líquidos. Al aumentar el tamaño molecular, se incrementa el punto de ebullición porque aumentan las fuerzas de dispersión (véase la sección 11.2).

Nomenclatura de los alcanos

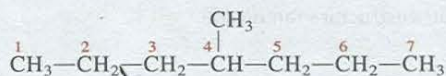
La nomenclatura de los alcanos y de todos los demás compuestos orgánicos se basa en las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Los cuatro primeros alcanos (metano, etano, propano y butano) tienen nombres no sistemáticos. Como se observa en la tabla 24.1, el número de átomos de carbono se refleja en el prefijo griego de los alcanos que contienen entre cinco y diez carbonos. A continuación se aplicarán las reglas de la IUPAC para los siguientes ejemplos:

1. El nombre base del hidrocarburo está dado por la cadena continua, más larga, de átomos de carbono en la molécula. Así, el nombre base del siguiente compuesto es heptano, porque hay siete átomos de carbono en la cadena más larga.



Tabla 24.1 Los primeros diez alcanos de cadena lineal

Nombre del hidrocarburo	Fórmula molecular	Número de átomos de carbono	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Metano	CH_4	1	−182.5	−161.6
Etano	$CH_3—CH_3$	2	−183.3	−88.6
Propano	$CH_3—CH_2—CH_3$	3	−189.7	−42.1
Butano	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	4	−138.3	−0.5
Pentano	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	5	−129.8	36.1
Hexano	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	6	−95.3	68.7
Heptano	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	7	−90.6	98.4
Octano	$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	8	−56.8	125.7
Nonano	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	9	−53.5	150.8
Decano	$CH_3—(CH_2)_8—CH_3$	10	−29.7	174.0

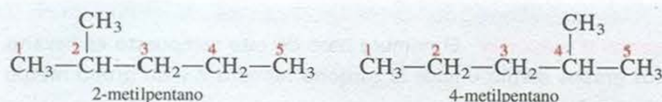


2. Un alcano menos un átomo de hidrógeno es un grupo *alquilo*. Por ejemplo, cuando se quita un átomo de hidrógeno del metano, queda el fragmento CH_3, que recibe el nombre de grupo *metilo*. De manera similar, al eliminar un átomo de hidrógeno de la molécula de etano se forma un grupo *etilo*, o C_2H_5. En la tabla 24.2 se muestran los nombres de varios grupos alquilo comunes. Cualquier ramificación de la cadena más larga se nombra como un grupo alquilo.
3. Cuando se reemplazan uno o más hidrógenos por otros grupos, el nombre del compuesto debe indicar la localización de los átomos de carbono en los que se hicieron los reemplazos. El procedimiento que se sigue es numerar cada uno de los átomos de carbono de la cadena más larga en la dirección en la que la localización de todas las ramificaciones tengan los números más pequeños. Considere las dos diferentes formas para el *mismo* compuesto que se presenta a continuación:

Tabla 24.2 Grupos alquilo comunes

Nombre	Fórmula
Metilo	$—CH_3$
Etilo	$—CH_2—CH_3$
n-Propilo	$—CH_2—CH_2—CH_3$
n-Butilo	$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$
Isopropilo	$—C(H)(CH_3)_2$: —C—H con CH_3 arriba y CH_3 abajo
t-Butilo*	$—C(CH_3)_3$: —C—CH_3 con CH_3 arriba y CH_3 abajo

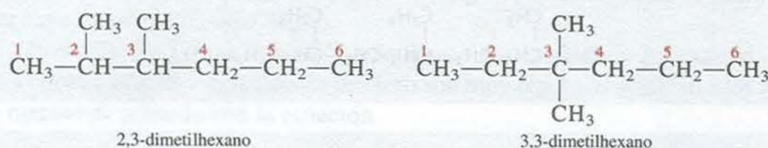
* *La letra t significa terciario.*



2-metilpentano 4-metilpentano

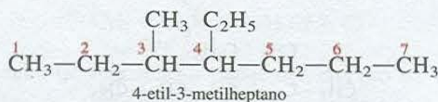
El compuesto del lado izquierdo tiene la numeración correcta, ya que el grupo metilo está localizado en el carbono 2 de la cadena del pentano; en el compuesto del lado derecho, el grupo metilo está localizado en el carbono 4. Así, el nombre del compuesto es 2-metilpentano y no 4-metilpentano. Observe que el nombre de la ramificación y el nombre base se escriben como una sola palabra y, después del número, se pone un guión.

4. Cuando hay más de una ramificación de grupos alquilo de la misma clase, se utilizan los prefijos *di-*, *tri-* o *tetra-* antes del nombre del grupo alquilo. Considere los siguientes ejemplos:



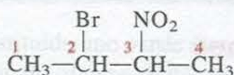
2,3-dimetilhexano 3,3-dimetilhexano

Cuando hay dos o más ramificaciones de grupos alquilo diferentes, el nombre de cada una de las ramificaciones, con su localización respectiva, precede al nombre base. Por ejemplo[1]

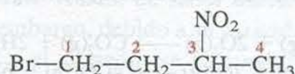


4-etil-3-metilheptano

5. Por supuesto, los alcanos pueden tener muchos tipos diferentes de sustituyentes. En la tabla 24.3 se incluyen los nombres de algunos sustituyentes, como el nitro y el bromo. Así, el compuesto



se nombra 2-bromo-3-nitrobutano. Si el Br está unido al primer átomo de carbono



el compuesto se llama 1-bromo-3-nitrobutano.

Ejemplo 24.2 Dé el nombre de la IUPAC para el siguiente compuesto:

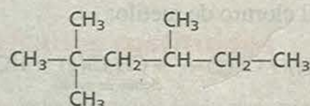
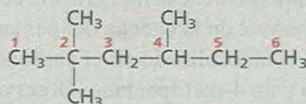


Tabla 24.3 Grupos sustituyentes comunes

Grupo funcional	Nombre
—NH_2	Amino
—F	Fluoro
—Cl	Cloro
—Br	Bromo
—I	Yodo
—NO_2	Nitro
—CH=CH_2	Vinilo

[1] *N. de las T.*: Según las reglas recientes de la IUPAC, los sustituyentes se nombran en orden alfabético; antiguamente se nombraban según el orden de complejidad, el nombre correcto del compuesto es: 4-etil-3-metilheptano.

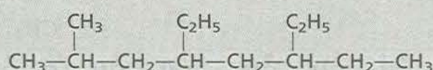
Razonamiento y solución El nombre base de este compuesto es hexano. Observe que hay dos grupos metilo unidos al carbono número 2 y un grupo metilo unido al carbono número 4.



Por tanto, este compuesto se denomina 2,2,4-trimetilhexano.

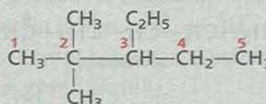
Problema similar: 24.26.

Ejercicio Dé el nombre de la IUPAC del siguiente compuesto:



Ejemplo 24.3 Escriba la fórmula estructural del 3-etil-2,2-dimetilpentano.[2]

Razonamiento y solución El compuesto base es un pentano. Hay dos grupos metilo unidos al carbono número 2 y un grupo etilo unido al carbono número tres. Por tanto, la fórmula estructural del compuesto es

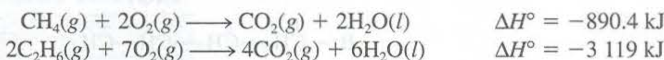


Problema similar: 24.27.

Ejercicio Escriba la fórmula estructural de 4-metil-2-propilhexano.[3]

Reacciones de los alcanos

En general se considera que los alcanos no son sustancias muy reactivas. Sin embargo, en condiciones adecuadas reaccionan. Por ejemplo, el gas natural, la gasolina y el petróleo son alcanos cuyas reacciones de combustión son muy exotérmicas:

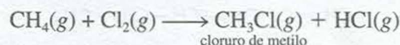


$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -890.4 \text{ kJ}$$
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -3\,119 \text{ kJ}$$

Éstas y otras reacciones semejantes de combustión, se han utilizado durante mucho tiempo en procesos industriales, en la calefacción doméstica y para cocinar.

La *halogenación* de los alcanos, es decir, la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno por átomos de halógenos, es otra clase de reacción de los alcanos. Cuando una mezcla de metano y cloro se calienta a más de 100°C o se irradia con luz de longitud de onda apropiada, se produce el cloruro de metilo:

Los nombres sistemáticos del cloruro de metilo, cloruro de metileno y cloroformo son monoclorometano,[4] diclorometano y triclorometano, respectivamente.



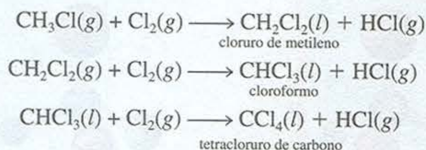
$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{cloruro de metilo}}{CH_3Cl(g)} + HCl(g)$$

[2] *N. de las T.*: Al nombrar los sustituyentes en orden alfabético los prefijos di, tri, tetra, etcétera no entran en el orden alfabético; el nombre correcto es: 3-etil-2,2-dimetilpentano.

[3] *N. de las T.*: La IUPAC establece que debe buscarse la cadena lineal de carbonos más larga, que en este caso es de ocho. Por lo tanto, el nombre correcto de este compuesto es 3,5-dimetiloctano.

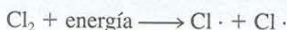
[4] *N. de las T.*: Cuando hay sólo un átomo de cloro el nombre correcto es clorometano.

En presencia de un exceso de cloro gaseoso, la reacción puede continuar:



$$CH_3Cl(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{cloruro de metileno}}{CH_2Cl_2(l)} + HCl(g)$$
$$CH_2Cl_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{cloroformo}}{CHCl_3(l)} + HCl(g)$$
$$CHCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{tetracloruro de carbono}}{CCl_4(l)} + HCl(g)$$

Las evidencias experimentales sugieren que el paso inicial de la primera reacción de halogenación se lleva a cabo de la siguiente manera:



$$Cl_2 + \text{energía} \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

Así, el enlace covalente del Cl_2 se rompe y se forman dos átomos de cloro. Se sabe que el enlace Cl—Cl se rompe cuando se calienta o irradia la mezcla porque la energía de enlace del Cl_2 es 242.7 kJ/mol, mientras que se requieren alrededor de 414 kJ/mol para romper los enlaces C—H del CH_4.

Un átomo de cloro es un *radical libre,* que contiene un electrón desapareado (que se muestra como un punto). Los átomos de cloro son muy reactivos y atacan a las moléculas de metano de acuerdo con la ecuación



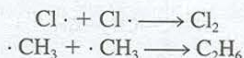
$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

Esta reacción produce cloruro de hidrógeno y el radical metilo $\cdot CH_3$. El radical metilo es otra especie reactiva; se combina con el cloro molecular para dar cloruro de metilo y un átomo de cloro:



$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

La producción de cloruro de metileno a partir del cloruro de metilo y las reacciones subsecuentes se explican de la misma forma. El mecanismo real es más complejo que el esquema que se ha mostrado porque ocurren "reacciones secundarias" que no conducen a los productos deseados, tales como



$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$
$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

Los alcanos en los que se han sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un átomo de halógeno se llaman *halogenuros de alquilo*. Entre el gran número de halogenuros de alquilo, los más conocidos son el cloroformo ($CHCl_3$), el tetracloruro de carbono (CCl_4), el cloruro de metileno (CH_2Cl_2) y los clorofluorohidrocarbonos.

El cloroformo es un líquido volátil, de sabor dulce, que durante muchos años se utilizó como anestésico. Sin embargo, debido a su toxicidad (puede producir daño severo en el hígado, los riñones y el corazón) se ha sustituido por otros compuestos. El tetracloruro de carbono también es una sustancia tóxica, sirve como líquido limpiador, quita las manchas de grasa de la ropa. El cloruro de metileno se utiliza como disolvente para descafeinar el café y como removedor de pintura.

La preparación de los clorofluorocarbonos y el efecto de estos compuestos sobre el ozono de la estratosfera se analizaron en el capítulo 17.

Isomería óptica de alcanos sustituidos

Los isómeros ópticos son compuestos cuyas imágenes especulares no se pueden superponer. En la figura 24.3 se presentan dibujos en perspectiva de los metanos sustituidos CH_2ClBr y $CHFClBr$ y de sus imágenes especulares. Las imágenes especulares de CH_2ClBr se pueden superponer, pero las de $CHFClBr$ no, independientemente de cómo se hagan girar las moléculas. La molécula de $CHFClBr$ es quiral. Las moléculas quirales

La isomería óptica se analizó en la sección 22.4.

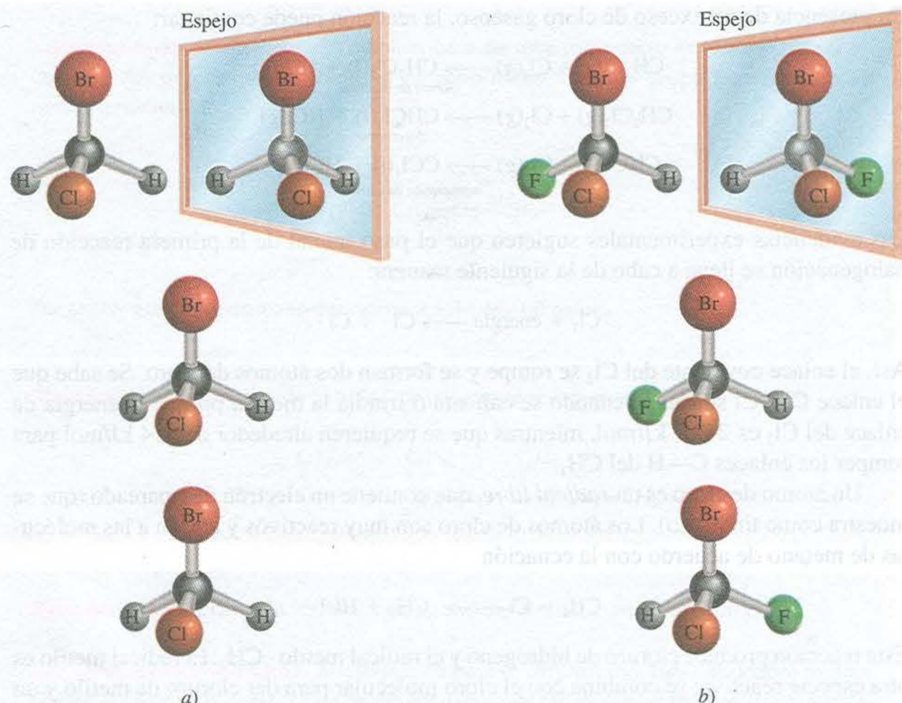
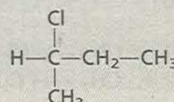


FIGURA 24.3 *a) La molécula de CH_2ClBr y su imagen especular. Como la molécula y su imagen especular se pueden superponer, se dice que la molécula es aquiral. b) La molécula de CHFClBr y su imagen especular. Como la molécula y su imagen especular no se pueden superponer, independientemente de cómo se gire una respecto de la otra, se dice que la molécula es quiral.*

más sencillas contienen por lo menos un átomo de carbono *asimétrico*,[5] es decir, un átomo de carbono unido a cuatro átomos o grupos de átomos diferentes.

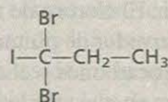
Ejemplo 24.4 ¿La siguiente molécula es quiral?



Razonamiento y solución Se observa que el átomo de carbono central está unido a un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo —CH_3 y un grupo —CH_2—CH_3. Por tanto el átomo de carbono central es asimétrico (véase nota 5 del traductor) y la molécula es quiral.

Problema similar: 24.25.

Ejercicio ¿La siguiente molécula es quiral?



Cicloalcanos

Los alcanos cuyos átomos de carbono se unen en anillos se conocen como ***cicloalcanos***. Tienen la fórmula general C_nH_{2n}, donde $n = 3, 4, \ldots$ El cicloalcano más sencillo es el

[5] *N. de las T.*: Actualmente, el término que se utiliza para designar un átomo de carbono unido a cuatro átomos o grupos de átomos diferentes entre sí es ***carbono quiral***, y recientemente se ha propuesto el nombre de ***carbono estereogénico***.

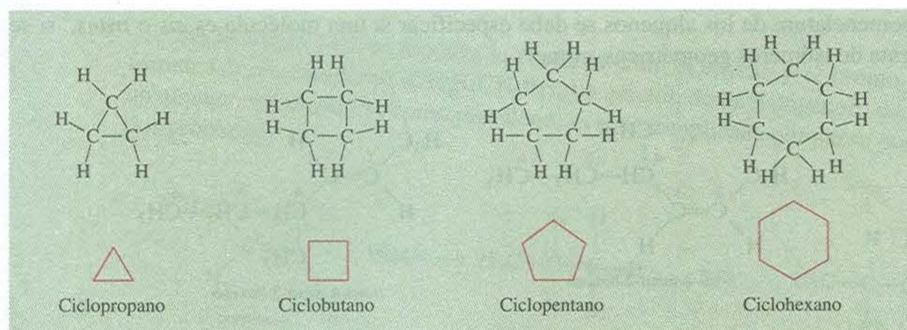


FIGURA 24.4 *Estructuras de los primeros cuatro cicloalcanos y sus formas simplificadas.*

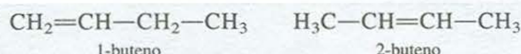
ciclopropano, C_3H_6 (figura 24.4). Muchas sustancias de importancia biológica, como el colesterol, la testosterona y la progesterona contienen uno o más de estos sistemas cíclicos. El análisis teórico muestra que el ciclohexano puede tener dos diferentes geometrías que están relativamente libres de tensión (figura 24.5). "Tensión" significa que los enlaces están comprimidos, estirados o torcidos con respecto a sus formas geométricas normales predichas por la hibridación sp^3. La geometría más estable es la *forma de silla.*

Alquenos

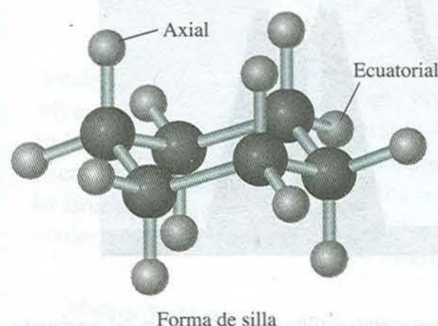
Los ***alquenos*** (también llamados *olefinas) contienen por lo menos un doble enlace carbono-carbono. Los alquenos tienen la fórmula general C_nH_{2n}, donde n = 2, 3,...* El alqueno más sencillo es C_2H_4, etileno, en el que ambos átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y el doble enlace está formado por un enlace sigma y un enlace pi (véase la sección 10.5).

Nomenclatura de los alquenos

Para nombrar los alquenos se indican las posiciones de los dobles enlaces carbono-carbono. Los nombres de los compuestos que contienen enlaces C═C terminan en *-eno.* Como en el caso de los alcanos, el nombre del compuesto base se determina por el número de átomos de carbono de la cadena más larga (véase la tabla 24.1), como se muestra aquí:



Los números en los nombres de los alquenos indican el átomo de carbono con el número más pequeño en la cadena de la que forma parte el enlace C═C del alqueno. El nombre "buteno" significa que hay cuatro átomos de carbono en la cadena más larga. En la



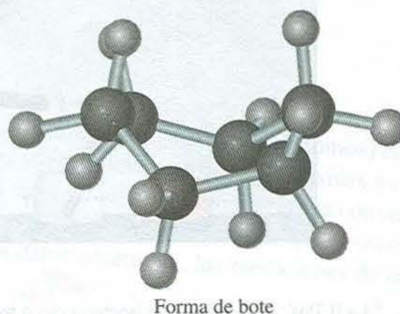
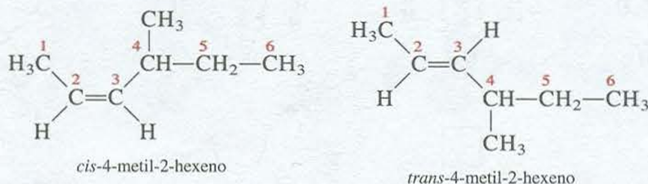


FIGURA 24.5 *La molécula de ciclohexano puede existir en varias formas. La más estable es la forma de silla; la forma de bote es menos estable. Los dos tipos de átomos de H se señalan como axial y ecuatorial, respectivamente.*

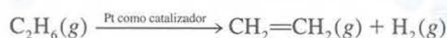
nomenclatura de los alquenos se debe especificar si una molécula es *cis* o *trans*,[6] si se trata de isómeros geométricos, como

En el isómero *cis* los dos átomos de H están del mismo lado del enlace C=C; en el isómero *trans*, los dos átomos de H están uno frente al otro. La isomería geométrica se introdujo en la sección 22.4.



Propiedades y reacciones de los alquenos

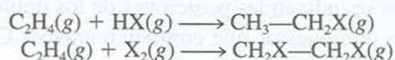
El etileno es una sustancia muy importante porque se utiliza en grandes cantidades en la manufactura de polímeros orgánicos (que se estudiarán en el siguiente capítulo) y en la preparación de muchos otros compuestos orgánicos. El etileno se prepara de manera industrial por el proceso de *craqueo*, es decir, la descomposición térmica de un hidrocarburo superior en moléculas más pequeñas. Cuando el etano se calienta alrededor de 800°C, se produce la siguiente reacción:



$$C_2H_6(g) \xrightarrow{\text{Pt como catalizador}} CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

Otros alquenos se pueden preparar de manera semejante, por el craqueo de miembros superiores de la familia de los alcanos.

Los alquenos se clasifican como ***hidrocarburos insaturados***, *compuestos con dobles o triples enlaces carbono-carbono que les permite adicionar átomos de hidrógeno.* Los hidrocarburos insaturados por lo general presentan ***reacciones de adición***, en las que *una molécula se adiciona a otra para formar un solo producto.* La hidrogenación es un ejemplo de una reacción de adición. Otras reacciones de adición al enlace C=C incluyen



$$C_2H_4(g) + HX(g) \longrightarrow CH_3{-}CH_2X(g)$$
$$C_2H_4(g) + X_2(g) \longrightarrow CH_2X{-}CH_2X(g)$$

donde X representa un halógeno (Cl, Br o I).



FIGURA 24.6 *Cuando se burbujea etileno gaseoso en una disolución acuosa de bromo, el color café rojizo desaparece gradualmente, debido a la formación de 1,2-dibromoetano, que es incoloro.*

[6] La IUPAC establece que la isomería *cis-* o *trans-* se pone como prefijo, antes del nombre del compuesto.

En la figura 24.6 se muestra la reacción entre el etileno y el bromo acuoso para formar 1,2-dibromoetano (CH_2BrCH_2Br). La adición de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno no simétrico, como propileno, es más complicada porque se pueden formar dos productos:

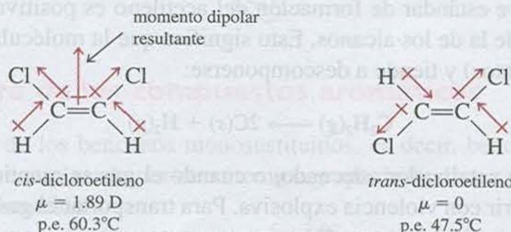


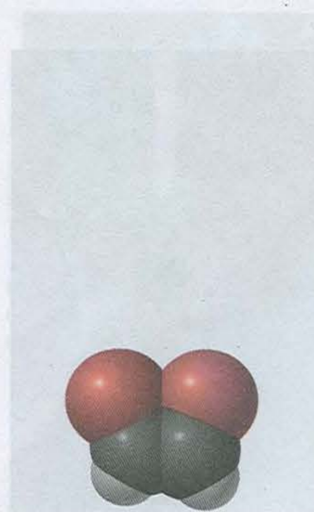
En la práctica, sin embargo, sólo se forma el 2-bromopropano. Se observó este fenómeno en todas las reacciones entre reactivos no simétricos y alquenos. En 1871, Vladimir Markovnikov[7] postuló una generalización que permite predecir el resultado de las reacciones de adición. Esta generalización, que ahora se conoce como *la regla de Markovnikov*, establece que en la adición de reactivos no simétricos (es decir, polares) a alquenos, la porción positiva del reactivo (generalmente hidrógeno) se adiciona al átomo de carbono que tiene más átomos de hidrógeno.

Isómeros geométricos de los alquenos

En un compuesto como el etano, C_2H_6, la rotación de los dos grupos metilo en torno al enlace sencillo carbono-carbono (que es un enlace sigma) es bastante libre. La situación es diferente para moléculas que contienen dobles enlaces carbono-carbono, como el etileno, C_2H_4. Además del enlace sigma, hay un enlace pi entre los dos átomos de carbono. La rotación en torno al enlace carbono-carbono no afecta el enlace sigma, pero sí mueve los dos orbitales $2p_z$ fuera de alineación para el solapamiento y, por tanto, destruye el enlace pi parcial o totalmente (véase la figura 10.16). Este proceso demanda un suministro de energía del orden de 270 kJ/mol. Por esta razón la rotación del doble enlace carbono-carbono está bastante restringida, pero no es imposible. Como consecuencia, las moléculas que contienen dobles enlaces carbono-carbono (es decir, los alquenos) pueden tener isómeros geométricos, que no se pueden interconvertir entre sí sin romper un enlace químico.

La molécula de dicloroetileno, ClHC=CHCl, existe como cualquiera de los dos isómeros geométricos llamados *cis*-dicloroetileno y *trans*-dicloroetileno:




cis-dicloroetileno


trans-dicloroetileno

donde el término *cis* significa que dos átomos específicos (o grupos de átomos) son adyacentes entre sí, y *trans* quiere decir que los dos átomos (o grupos de átomos) están en lados opuestos. En general, los isómeros *cis* y *trans* tienen propiedades físicas y químicas muy diferentes. Por lo común, se utiliza calor o radiación luminosa para convertir un isómero geométrico en el otro, proceso que se denomina *isomerización cis-trans* o isomerización geométrica. Como muestran los datos anteriores, las mediciones de mo-

[7] Vladimir W. Markovnikov (1838-1904). Químico ruso. Las observaciones de Markovnikov sobre las reacciones de adición a alquenos se publicaron un año después de su muerte.

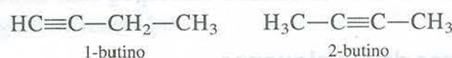
mento dipolar sirven para distinguir entre isómeros geométricos. En general, los isómeros *cis* poseen momento dipolar, pero los *trans* no.

Alquinos

Los ***alquinos*** *contienen por lo menos un triple enlace carbono-carbono*. Tienen la *fórmula general C_nH_{2n-2}, donde n = 2, 3,...*

Nomenclatura de los alquinos

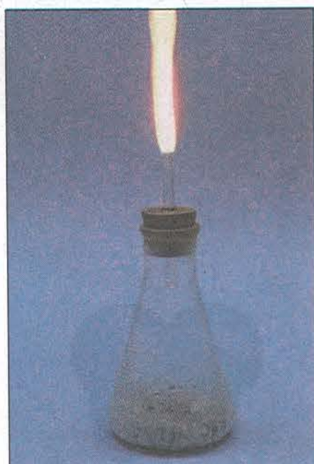
Los nombres de los compuestos que contienen enlaces C≡C terminan en *-ino*. De nuevo, el nombre del compuesto base se determina por el número de átomos de carbono en la cadena más larga (véase la tabla 24.1 para los nombres de los alcanos correspondientes). Al igual que en el caso de los alquenos, los nombres de los alquinos indican la posición del triple enlace carbono-carbono, como por ejemplo, en



$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \qquad H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

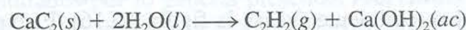
1-butino 2-butino

Propiedades y reacciones de los alquinos



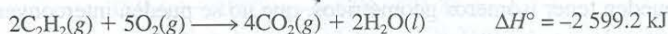
La reacción del carburo de calcio con agua produce acetileno, un gas inflamable.

El alquino más sencillo es el etino, más conocido como acetileno (C_2H_2). La estructura y el enlace del C_2H_2 se analizaron en la sección 10.5. El acetileno es un gas incoloro (p.e. –84°C), que se prepara mediante la reacción entre carburo de calcio y agua:



$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(ac)$$

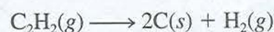
El acetileno tiene muchos usos importantes en la industria. Debido a su alto calor de combustión



$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2\,599.2 \text{ kJ}$$

el acetileno que se quema en los "sopletes de oxiacetileno" produce una flama muy caliente (aproximadamente de 3 000°C). Por ello, los sopletes de oxiacetileno se utilizan para soldar metales (véase la página 221).

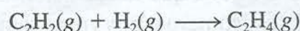
La energía libre estándar de formación del acetileno es positiva ($\Delta G_f° = 209.2$ kJ/mol), a diferencia de la de los alcanos. Esto significa que la molécula es inestable (respecto de sus elementos) y tiende a descomponerse:



$$C_2H_2(g) \longrightarrow 2C(s) + H_2(g)$$

En presencia de un catalizador adecuado, o cuando el gas se mantiene a presión, esta reacción suele ocurrir con violencia explosiva. Para transportar el gas sin correr riesgos, debe disolverse en un disolvente orgánico inerte, como acetona, a presión moderada. En estado líquido, el acetileno es muy sensible a los golpes y es altamente explosivo.

El acetileno es un hidrocarburo insaturado que se hidrogena para producir etileno:



$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

Participa en las siguientes reacciones de adición, con halogenuros de hidrógeno y halógenos:



$$C_2H_2(g) + HX(g) \longrightarrow CH_2{=}CHX(g)$$

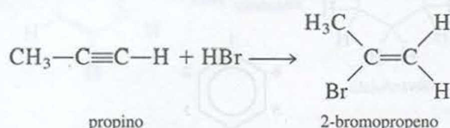


$$C_2H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow CHX{=}CHX(g)$$



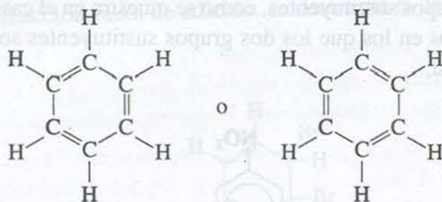
$$C_2H_2(g) + 2X_2(g) \longrightarrow CHX_2{-}CHX_2(g)$$

El metilacetileno (propino), $CH_3—C{\equiv}C—H$, es el siguiente miembro de la familia de los alquinos. Participa en reacciones semejantes a las del acetileno. Las reacciones de adición del propino también obedecen la regla de Markovnikov:



24.3 Hidrocarburos aromáticos

El benceno, compuesto base de esta gran familia de sustancias orgánicas, fue descubierto por Michael Faraday en 1826. Durante más de 40 años, los químicos estuvieron preocupados por encontrar su estructura molecular. A pesar del pequeño número de átomos en la molécula, hay muchas formas de representar la estructura del benceno sin violar la tetravalencia del carbono. Sin embargo, la mayoría de las estructuras propuestas fueron rechazadas porque no podían explicar las propiedades conocidas del benceno. Hacia 1865, August Kekulé[8] dedujo que la mejor representación de la molécula del benceno podría ser una estructura cíclica, es decir, un compuesto cíclico que consta de seis átomos de carbono:





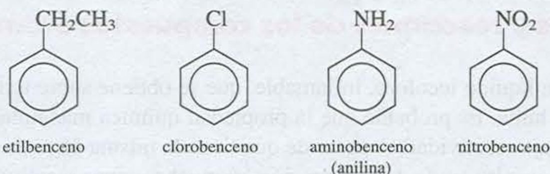
Una microfotografía electrónica de la molécula de benceno muestra claramente la estructura anular.

Como se vio en la sección 9.8, la mejor manera de representar las propiedades del benceno es mediante las dos estructuras resonantes anteriores. De manera alternativa, las propiedades del benceno se explican en términos de orbitales moleculares deslocalizados (véase la página 406):



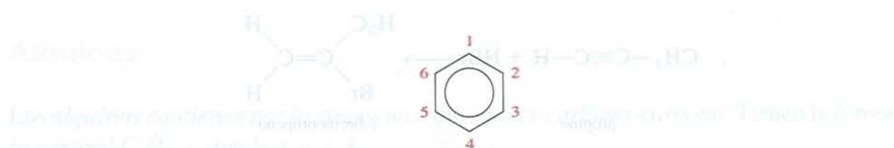
Nomenclatura de los compuestos aromáticos

La nomenclatura de los bencenos monosustituidos, es decir, bencenos en los que un átomo de H se ha reemplazado por otro átomo o grupo de átomos, es muy sencilla, como se muestra a continuación:

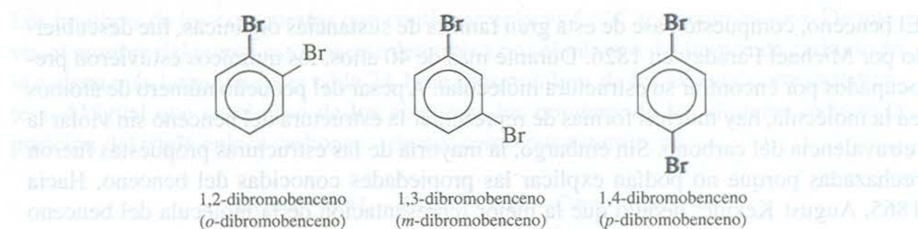


[8] August Kekulé (1829-1896). Químico alemán. Kekulé era estudiante de arquitectura antes de interesarse por la química. Se supone que resolvió el enigma de la estructura molecular del benceno después de haber soñado con serpientes que, danzando, se mordían sus colas. El trabajo de Kekulé se considera como la coronación de los logros de la química orgánica teórica del siglo XIX.

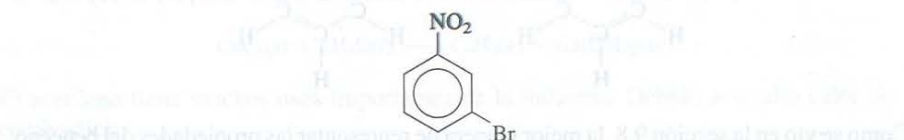
Si está presente más de un sustituyente, se debe indicar la localización del segundo grupo con respecto al primero. La forma sistemática de lograr esto es numerando los átomos de carbono como sigue:



Hay tres diferentes dibromobencenos posibles:



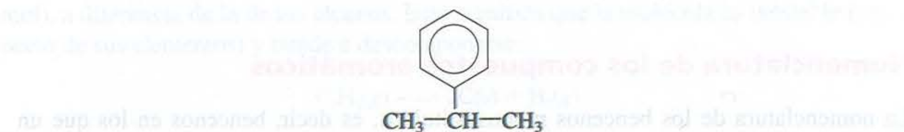
Los prefijos *o-* (*orto-*), *m-* (*meta-*) y *p-* (*para-*) se utilizan para indicar las posiciones relativas de los dos grupos sustituyentes, como se muestra en el caso de los dibromobencenos. Los compuestos en los que los dos grupos sustituyentes son diferentes se nombran de esta forma. Así,



se nombra 3-bromonitrobenceno o *m*-bromonitrobenceno.

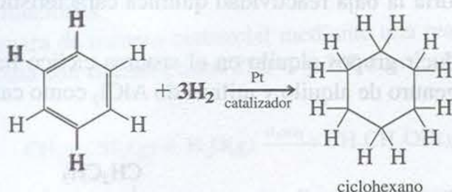
Por último, cabe hacer notar que el grupo que contiene un anillo bencénico menos un átomo de hidrógeno recibe el nombre de grupo *fenilo*. Por tanto, la siguiente molécula se denomina 2-fenilpropano:

Este compuesto también se llama isopropilbenceno (véase la tabla 24.2).

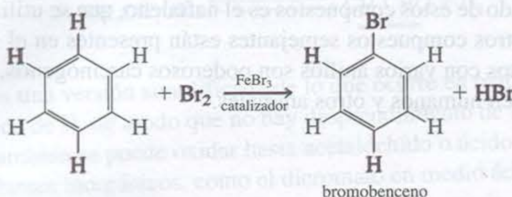


Propiedades y reacciones de los compuestos aromáticos

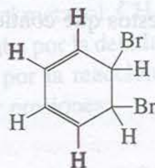
El benceno es un líquido incoloro, inflamable, que se obtiene sobre todo del petróleo y del alquitrán de hulla. Es probable que la propiedad química más notable del benceno sea su relativa baja reactividad. A pesar de que tiene la misma fórmula empírica que el acetileno (CH) y un alto grado de insaturación, es mucho menos reactivo que el etileno o el acetileno. La estabilidad del benceno es el resultado de la deslocalización electrónica. De hecho, es posible hidrogenar el benceno pero sólo con mucha dificultad. La siguiente reacción se lleva a cabo a temperaturas y presiones mucho mayores que las que se utilizan con los alquenos:



Antes se vio que los alquenos reaccionan en forma rápida con los halógenos para formar productos de adición, porque el enlace pi C═C se puede romper con facilidad. La reacción más común de los halógenos con el benceno es una ***reacción de sustitución***, en la cual *un átomo o un grupo de átomos reemplaza a un átomo o grupo de átomos de otra molécula*. Por ejemplo,



Observe que si la reacción fuera de adición, se destruiría la deslocalización electrónica en el producto



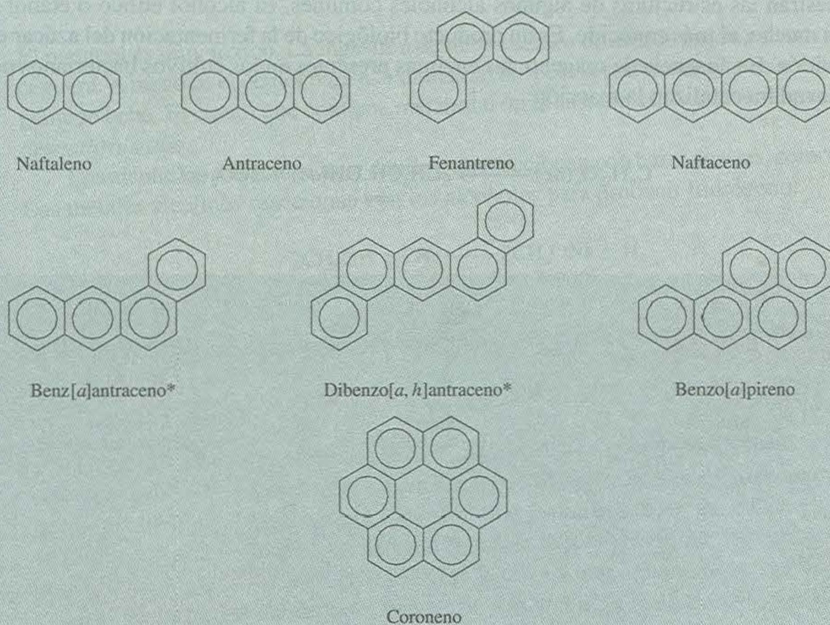
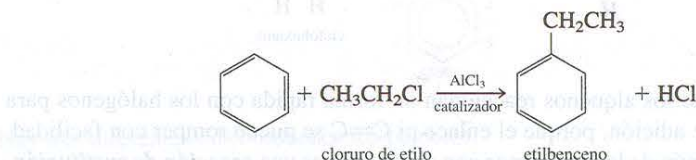


FIGURA 24.7 *Algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos. Los compuestos marcados con * son carcinógenos potentes. En la naturaleza existe un gran número de estos compuestos.*

y la molécula no tendría la baja reactividad química característica de los compuestos aromáticos.

Es posible introducir grupos alquilo en el sistema cíclico haciendo reaccionar el benceno con un halogenuro de alquilo y utilizando $AlCl_3$ como catalizador:



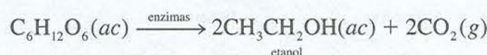
Existe una gran cantidad de sustancias en las que los anillos bencénicos están fusionados. En la figura 24.7 se ilustran algunos de estos hidrocarburos *policíclicos* aromáticos. El más conocido de estos compuestos es el naftaleno, que se utiliza en las bolitas de naftalina. Éste y otros compuestos semejantes están presentes en el alquitrán de hulla. Algunos compuestos con varios anillos son poderosos carcinógenos, es decir, que pueden causar cáncer en humanos y otros animales.

24.4 Química de los grupos funcionales

Ahora se examinarán con mayor profundidad algunos grupos funcionales orgánicos, grupos que son responsables de la mayoría de las reacciones del compuesto base. En particular, se analizarán los compuestos que contienen oxígeno y los compuestos que contienen nitrógeno.

Alcoholes

Todos los ***alcoholes*** *contienen el grupo* funcional *hidroxilo, —OH.* En la figura 24.8 se muestran las estructuras de algunos alcoholes comunes. El alcohol etílico o etanol es, con mucho, el más conocido. Es un producto biológico de la fermentación del azúcar o el almidón. En ausencia de oxígeno, las enzimas presentes en los cultivos bacterianos o en la levadura catalizan la reacción



$$C_6H_{12}O_6(ac) \xrightarrow{\text{enzimas}} \underset{\text{etanol}}{2CH_3CH_2OH(ac)} + 2CO_2(g)$$

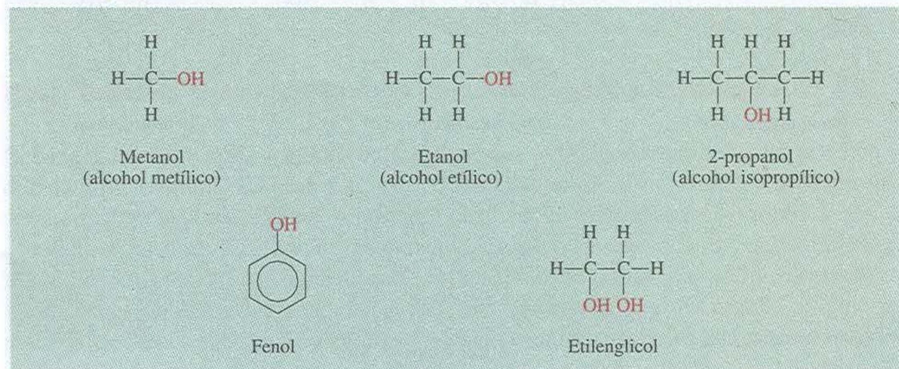
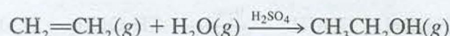


FIGURA 24.8 *Alcoholes comunes. Observe que todos los compuestos contienen el grupo OH. Las propiedades del fenol son muy diferentes de las de los alcoholes alifáticos.*

Este proceso libera energía que los microorganismos, a su vez, utilizan para su crecimiento y para otras funciones.

El etanol se prepara de manera comercial mediante una reacción de adición en la que el agua se combina con etileno a unos 280°C y 300 atm:



$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH(g)$$

El etanol tiene incontables aplicaciones como disolvente de compuestos orgánicos y como materia prima en la manufactura de colorantes, fármacos, cosméticos y explosivos. También es un constituyente de las bebidas alcohólicas. El etanol es el único de los alcoholes de cadena lineal que no es tóxico (más bien, es el menos tóxico); el cuerpo humano produce una enzima llamada *alcohol deshidrogenasa,* que ayuda a metabolizar el etanol oxidándolo hasta acetaldehído:



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{alcohol deshidrogenasa}} \underset{\text{acetaldehído}}{CH_3CHO} + H_2$$

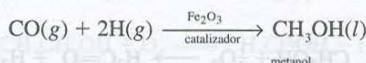
Esta ecuación es una versión simplificada de lo que ocurre en realidad; otras moléculas toman los átomos de H, de modo que no hay desprendimiento de H_2 gaseoso.

El etanol también se puede oxidar hasta acetaldehído o ácido acético por la acción de agentes oxidantes inorgánicos, como el dicromato en medio ácido:



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3CHO \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3COOH$$

Se dice que el etanol es un alcohol alifático porque se deriva de un alcano (etano). El alcohol alifático más sencillo es el metanol, CH_3OH. Se conoce como *alcohol de madera,* pues antiguamente se preparaba por la destilación seca de la madera; en la actualidad se sintetiza en forma industrial por la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno molecular a altas temperaturas y presiones:



$$CO(g) + 2H(g) \xrightarrow[\text{catalizador}]{Fe_2O_3} \underset{\text{metanol}}{CH_3OH(l)}$$

El metanol es muy tóxico. La ingestión de unos cuantos mililitros puede causar náusea y ceguera. A menudo el etanol para uso industrial se mezcla con metanol para evitar que la gente lo beba. El etanol que contiene metanol u otras sustancias tóxicas se llama *alcohol desnaturalizado.*

Los alcoholes son ácidos muy débiles; no reaccionan con bases fuertes, como NaOH. Los metales alcalinos reaccionan con los alcoholes para producir hidrógeno:



$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{metóxido de sodio}}{2CH_3ONa} + H_2$$

Sin embargo, la reacción es mucho menos violenta que la reacción entre Na y agua:



$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H_2$$



Los alcoholes reaccionan más lentamente con el sodio metálico que el agua.

Otros dos alcoholes alifáticos familiares son el 2-propanol (o isopropanol), conocido como alcohol de fricción, y el etilenglicol, que se utiliza como anticongelante. Observe que el etilenglicol tiene dos grupos —OH, por lo que puede formar enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de agua de modo más eficiente que los compuestos que tienen sólo un grupo —OH (véase la figura 24.8). La mayoría de los alcoholes, en especial los que tienen masas molares pequeñas, son muy inflamables.

Éteres

Los ***éteres*** *contienen el enlace R—O—R′, donde R y R′ son grupos hidrocarbonados (alifáticos o aromáticos).* Se forman por la reacción entre dos alcoholes

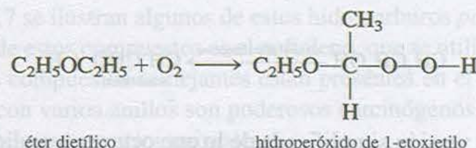


$$CH_3OH + HOCH_3 \xrightarrow[\text{catalizador}]{H_2SO_4} CH_3OCH_3 + H_2O$$

éter dimetílico

Esta reacción es un ejemplo de una ***reacción de condensación,*** que se caracteriza por *la unión de dos moléculas y la eliminación de una molécula pequeña, por lo general agua.*

Al igual que los alcoholes, los éteres son muy inflamables. Cuando se dejan al aire en reposo, tienen la tendencia de formar, lentamente, peróxidos explosivos:



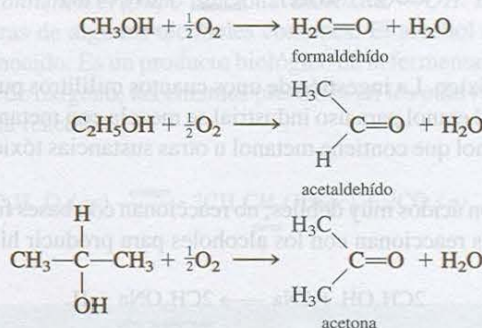
$$C_2H_5OC_2H_5 + O_2 \longrightarrow C_2H_5O\text{—}C(CH_3)(H)\text{—}O\text{—}O\text{—}H$$

éter dietílico — hidroperóxido de 1-etoxietilo

Los peróxidos contienen el enlace —O—O—; el peróxido más sencillo es el peróxido de hidrógeno, H_2O_2. El éter dietílico, conocido como "éter", se utilizó como anestésico durante muchos años. Produce inconsciencia por depresión de la actividad del sistema nervioso central. Las principales desventajas del éter dietílico son sus efectos irritantes en el sistema respiratorio que causan náusea y vómito posterior a la anestesia. Es preferible utilizar como anestésico el "neotil" o éter metilpropílico, $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, porque casi no presenta efectos secundarios.

Aldehídos y cetonas

En condiciones suaves de oxidación, es posible convertir los alcoholes en aldehídos y cetonas:



$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2C\text{=}O + H_2O$$

formaldehído

$$C_2H_5OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow (H_3C)(H)C\text{=}O + H_2O$$

acetaldehído

$$CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow (H_3C)_2C\text{=}O + H_2O$$

acetona

El grupo funcional en estos compuestos es el *grupo carbonilo* >C=O. En un ***aldehído*** *hay por lo menos un átomo de hidrógeno unido al carbono del grupo carbonilo.* En una ***cetona***, *el átomo de carbono del grupo carbonilo está unido a dos grupos hidrocarbonados.*

El aldehído más sencillo, el formaldehído (H_2C=O) tiene tendencia a *polimerizarse*, es decir, las moléculas individuales se unen entre sí para formar un compuesto de alta masa molar. En esta acción se desprende mucho calor y a menudo es explosiva, de modo que por lo general el formaldehído se prepara y se almacena en disolución acuosa (para reducir la concentración). Este líquido de olor bastante desagradable es una materia prima en la industria de los polímeros (véase el capítulo 25) y en el laboratorio como con-

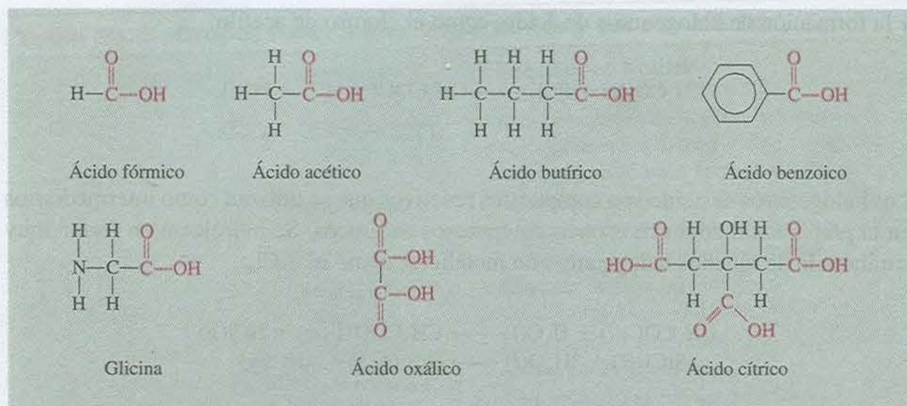
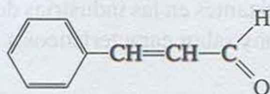


FIGURA 24.9 *Algunos ácidos carboxílicos comunes. Observe que todos contienen el grupo COOH. (La glicina es uno de los aminoácidos que se encuentran en las proteínas.)*

servador de animales muertos. Es interesante observar que los aldehídos de masa molar mayor, como el aldehído cinámico



tienen un olor agradable y se emplean en la manufactura de perfumes.

El aldehído cinámico proporciona a la canela su olor característico.

Por lo general las cetonas son menos reactivas que los aldehídos. La cetona más sencilla es la acetona, un líquido de olor agradable que se utiliza principalmente como disolvente de compuestos orgánicos y como removedor de barniz de uñas.

Ácidos carboxílicos

En condiciones apropiadas, tanto los alcoholes como los aldehídos se pueden oxidar hasta ***ácidos carboxílicos,*** *ácidos que contienen el grupo carboxilo, —COOH:*



$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$



$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

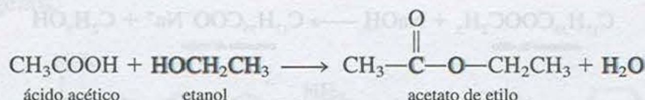
De hecho, estas reacciones se llevan a cabo tan rápido que el vino almacenado debe protegerse del oxígeno atmosférico. De otra manera, pronto se convierte en vinagre debido a la formación de ácido acético. En la figura 24.9 se muestra la estructura de algunos ácidos carboxílicos comunes.

La oxidación del etanol hasta ácido acético en el vino está catalizada por enzimas.

Los ácidos carboxílicos abundan en la naturaleza; se encuentran tanto en el reino vegetal como en el animal. Todas las moléculas de proteínas están formadas por aminoácidos, una clase particular de ácidos carboxílicos que contienen un grupo amino (—NH_2) y un grupo carboxilo (—COOH).

A diferencia de los ácidos inorgánicos HCl, HNO_3 y H_2SO_4, los ácidos carboxílicos generalmente son débiles. Reaccionan con los alcoholes para formar ésteres de olor agradable:

Ésta es una reacción de condensación.

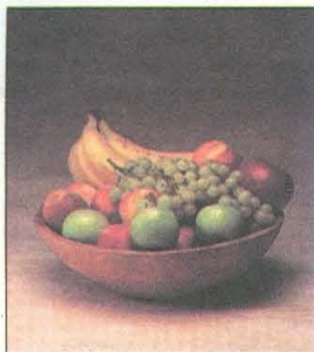


$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{HOCH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2CH_3} + H_2O$$

Otras reacciones comunes de los ácidos carboxílicos son la de neutralización

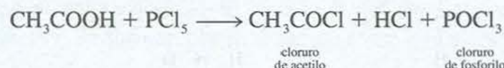


$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$



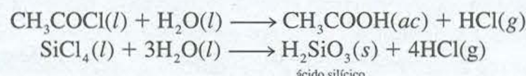
El olor de las frutas se debe principalmente a los ésteres que contienen.

y la formación de halogenuros de ácido, como el cloruro de acetilo



$$\underset{}{CH_3COOH} + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{cloruro de acetilo}}{CH_3COCl} + HCl + \underset{\text{cloruro de fosforilo}}{POCl_3}$$

Los halogenuros de ácido son compuestos reactivos que se utilizan como intermediarios en la preparación de muchos otros compuestos orgánicos. Se hidrolizan en forma muy similar a la de muchos halogenuros no metálicos, como el $SiCl_4$:



$$CH_3COCl(l) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + HCl(g)$$
$$SiCl_4(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido silícico}}{H_2SiO_3(s)} + 4HCl(g)$$

Ésteres

Los ***ésteres*** *tienen la fórmula general R′COOR, donde R′ puede ser H o un grupo hidrocarbonado y R es un grupo hidrocarbonado.* Los ésteres se utilizan en la manufactura de perfumes y como agentes saborizantes en las industrias de confitería y de bebidas gaseosas. Muchas frutas deben su olor y sabor característicos a la presencia de pequeñas cantidades de ésteres.

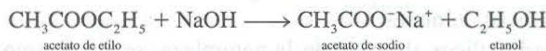
Por ejemplo, los plátanos contienen acetato de 3-metilbutilo [$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$], las naranjas contienen acetato de octilo[9] ($CH_3COOCHCH_3C_6H_{13}$) y las manzanas contienen butirato de metilo ($CH_3CH_2CH_2COOCH_3$).

El grupo funcional en los ésteres es el grupo —COOR. En presencia de un catalizador ácido, como el HCl, los ésteres se hidrolizan para formar un ácido carboxílico y un alcohol. Por ejemplo, en disolución ácida, el acetato de etilo se hidroliza de la siguiente manera:



$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Sin embargo, esta reacción no llega a completarse porque también ocurre la reacción inversa en forma apreciable, es decir, la formación de éster a partir de un alcohol y un ácido. Por otro lado, cuando se utiliza una disolución de NaOH en la hidrólisis, el acetato de sodio no reacciona con el etanol, por lo que la reacción sí se completa de izquierda a derecha:



$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{acetato de sodio}}{CH_3COO^-Na^+} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Por esta razón, la hidrólisis de los ésteres por lo general se realiza en disoluciones básicas. Observe que el NaOH no actúa como catalizador, sino que se consume durante la reacción. El término ***saponificación*** (que significa *hacer jabón*) se utilizó originalmente para describir la hidrólisis alcalina de los ésteres de los ácidos grasos para producir moléculas de jabón (estearato de sodio):

La acción del jabón se analizó en la página 497.



$$\underset{\text{estearato de etilo}}{C_{17}H_{35}COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{estearato de sodio}}{C_{17}H_{35}COO^-Na^+} + C_2H_5OH$$

Saponificación es un *término que actualmente se ha generalizado para la hidrólisis alcalina de cualquier tipo de éster.*

[9] *N. de las T.*: El nombre que recomienda la IUPAC para este compuesto es acetato de 1-metilheptilo.

Tabla 24.4 Grupos funcionales importantes y sus reacciones

Grupo funcional	Nombre	Reacciones típicas
$>C=C<$	Doble enlace carbono-carbono	Reacciones de adición con halógenos, halogenuros de hidrógeno y con agua; hidrogenación para formar alcanos
$-C\equiv C-$	Triple enlace carbono-carbono	Reacciones de adición con halógenos, halogenuros de hidrógeno; hidrogenación para formar alquenos y alcanos
$-\ddot{X}:$ (X = F, Cl, Br, I)	Halógeno	Reacciones de intercambio: $CH_3CH_2Br + KI \longrightarrow CH_3CH_2I + KBr$
$-\ddot{O}-H$	Hidroxilo	Esterificación (formación de un éster) con ácidos carboxílicos
$>C=\ddot{O}$	Carbonilo	Reducción para formar alcoholes; oxidación de aldehídos para formar ácidos carboxílicos
$-C(=O)-\ddot{O}-H$	Carboxilo	Esterificación con alcoholes; reacción con pentacloruro de fósforo para formar cloruros de ácido
$-C(=O)-\ddot{O}-R$ (R = hidrocarburo)	Éster	Hidrólisis para formar ácidos y alcoholes
$-\ddot{N}R_2$ (R = H o hidrocarburo)	Amina	Formación de sales de amonio con ácidos

Aminas

Las ***aminas*** son *bases orgánicas que tienen la fórmula general R_3N, en donde R puede ser H o un grupo hidrocarbonado.* Al igual que en el caso del amoniaco, la reacción de las aminas con el agua es:

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

donde R representa un grupo hidrocarbonado. Como todas las bases, las aminas forman sales cuando reaccionan con ácidos:

$$\underset{\text{etilamina}}{CH_3CH_2NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{cloruro de etilamonio}}{CH_3CH_2NH_3^+Cl^-}$$

Estas sales son, por lo general, sólidos incoloros e inodoros.

Las aminas aromáticas se utilizan sobre todo en la manufactura de colorantes. La anilina, la más sencilla de las aminas aromáticas, es en sí misma un compuesto tóxico, y numerosas aminas aromáticas, como la 2-naftilamina y la bencidina, son poderosos carcinógenos:

NH_2 — anilina; NH_2 — 2-naftilamina; $H_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-NH_2$ — bencidina

anilina 2-naftilamina bencidina

La química en acción

La industria del petróleo

Se calcula que en 1998, 40% de las necesidades energéticas de Estados Unidos fueron cubiertas con el petróleo. El resto se suministró con gas natural (aproximadamente 25%), carbón (23%), energía hidroeléctrica (4%), energía nuclear (8%) y otras fuentes (0.5%). Además de la energía, el petróleo produce numerosos compuestos orgánicos que se utilizan en la elaboración de fármacos, telas y muchos otros productos.

El petróleo sin refinar, un líquido viscoso de color café oscuro, se conoce como petróleo crudo. El petróleo es una mezcla compleja de alcanos, alquenos, cicloalcanos y compuestos aromáticos; se formó en la corteza terrestre durante millones de años por la descomposición anaerobia de la materia animal o vegetal, provocada por las bacterias.



Petróleo crudo.

Principales fracciones del petróleo

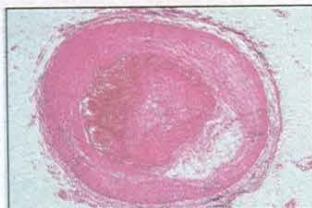
Fracción	Átomos de carbono*	Intervalo de punto de ebullición (°C)	Usos
Gas natural	C_1–C_4	−161 a 20	Combustible y gas doméstico
Éter de petróleo	C_5–C_6	30–60	Disolvente para compuestos orgánicos
Ligroína	C_7	20–135	Disolvente para compuestos orgánicos
Gasolina	C_6–C_{12}	30–180	Combustibles para automóviles
Queroseno	C_{11}–C_{16}	170–290	Combustibles para naves espaciales, aeronaves y calefacción doméstica
Combustóleo	C_{14}–C_{18}	260–350	Calefacción doméstica y combustible para producción de electricidad
Aceite lubricante	C_{15}–C_{24}	300–370	Lubricantes para automóviles y maquinaria

** Las entradas en esta columna indican el número de átomos de carbono de los compuestos implicados. Por ejemplo, C_1–C_4 indica que en el gas natural los compuestos contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y así sucesivamente.*

Resumen de grupos funcionales

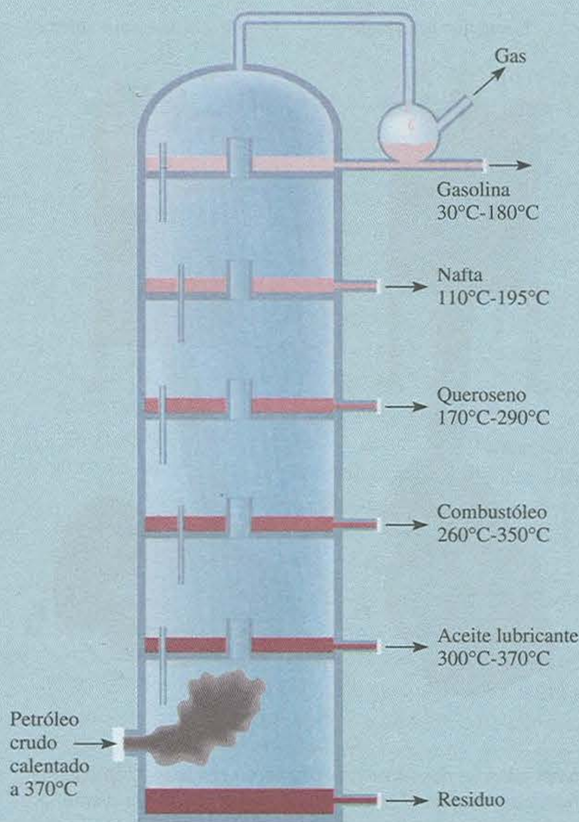
En la tabla 24.4 se resumen los grupos funcionales comunes, incluyendo los grupos C═C y C≡C. Con frecuencia los compuestos orgánicos presentan más de un grupo funcional. Por lo general, la reactividad de un compuesto está determinada por el número y tipo de grupos funcionales que lo constituyen.

En el ejemplo 24.5 se muestra la manera de utilizar los grupos funcionales para predecir las reacciones.



Una arteria que empieza a ser bloqueada por el colesterol.

Ejemplo 24.5 El colesterol es el componente principal de los cálculos biliares y se cree que el nivel de colesterol en la sangre es un factor determinante de cierto tipo de enfermedades cardiacas. A partir de la siguiente estructura del compuesto, prediga su reacción con: *a)* Br_2; *b)* H_2 (en presencia de Pt como catalizador); *c)* CH_3COOH.



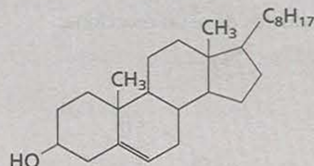
Una columna de destilación fraccionada para la separación de los componentes del petróleo crudo. A medida que asciende el vapor caliente del petróleo crudo, se condensa y sus diversos componentes se separan de acuerdo con sus puntos de ebullición y se drenan, como se indica.

Los depósitos de petróleo se encuentran ampliamente distribuidos en todo el mundo, sobre todo en Estados Unidos, México, Rusia, China, Venezuela y, por supuesto, en el Medio Oriente. La composición real del petróleo varía de acuerdo con su ubicación. En Estados Unidos, por ejemplo, el petróleo crudo de Pennsylvania está formado sobre todo por hidrocarburos alifáticos, mientras que los componentes principales del petróleo crudo occidental son de naturaleza aromática.

A pesar de que el petróleo contiene literalmente miles de hidrocarburos, sus componentes se clasifican de acuerdo con el intervalo de sus puntos de ebullición. Estos hidrocarburos se pueden separar por destilación fraccionada con base en su masa molar. El calentamiento del petróleo crudo, aproximadamente a 400°C, convierte el aceite viscoso en un vapor caliente y fluido. En esta forma entra en la torre de fraccionamiento. El vapor se eleva y se condensa en los diversos platos recolectores de acuerdo con la temperatura a la cual se licuan los diversos componentes del vapor. Algunos gases son drenados por el extremo superior de la columna, y el aceite residual no evaporado se recolecta en el fondo.

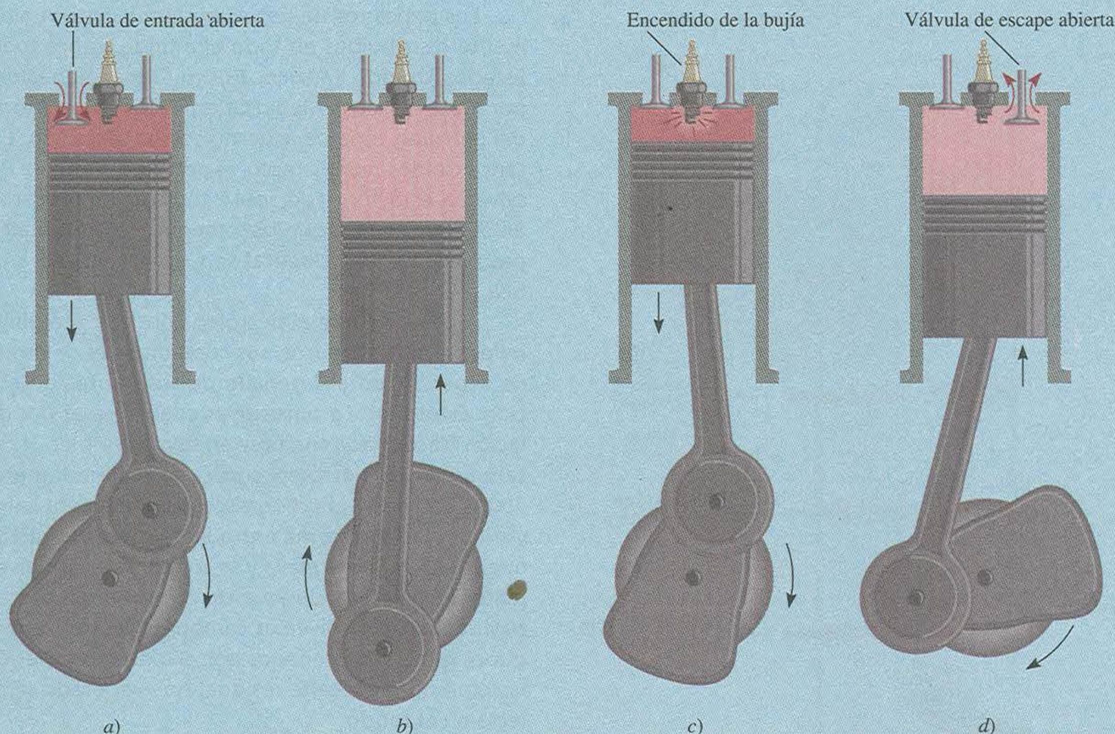
Es probable que la gasolina sea el compuesto más conocido del petróleo. La gasolina es una mezcla de hidrocarburos volátiles; contiene sobre todo alcanos, cicloalcanos y algunos hidrocarburos aromáticos. Algunos de estos compuestos son mucho mejores combustibles para los motores de los automóviles que otros, y en ello estriba el problema del tratamiento posterior y refinación de la gasolina.

Razonamiento y solución Para predecir el tipo de reacciones de una molécula, el primer paso es la identificación de los grupos funcionales presentes. En el colesterol son dos: el grupo hidroxilo y el doble enlace carbono-carbono.



a) La reacción con el bromo tiene como resultado la adición de bromo a los carbonos del doble enlace, que quedan unidos por un enlace sencillo.

b) Ésta es una reacción de hidrogenación. De nuevo, el doble enlace carbono-carbono se convierte en un enlace sencillo.



Las cuatro etapas de operación de un motor de combustión interna. Éste es el tipo de motor que se utiliza en casi todos los automóviles y se describe técnicamente como un motor de cuatro tiempos de ciclo de Otto. a) La válvula de entrada se abre para permitir el paso de la mezcla gasolina-aire. b) Durante la etapa de compresión las dos válvulas permanecen cerradas. c) La bujía se enciende y empuja el émbolo hacia el exterior. d) Por último, a medida que el émbolo es empujado hacia el interior, se abre la válvula de escape y permite la salida de los gases.

La mayoría de los automóviles emplea el motor de operación de cuatro tiempos del *ciclo de Otto*. Una inquietud fundamental de la ingeniería es el control de la combustión de la mezcla gasolina-aire en el interior de cada cilindro para obtener una expansión suave de la mezcla gaseosa. Si la mezcla se quema demasiado rápido, el émbolo recibe un violento empujón, en lugar de un impulso adecuado.

c) El ácido reacciona con el grupo hidroxilo para formar un éster y agua. En la figura 24.10 se muestran los productos de estas reacciones.

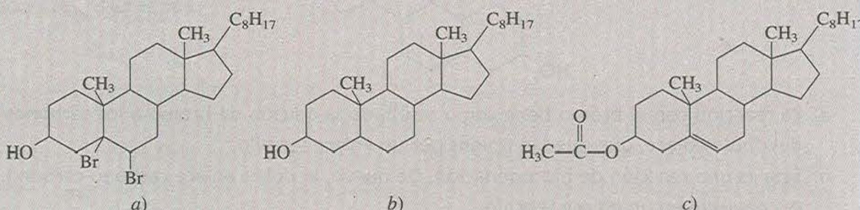


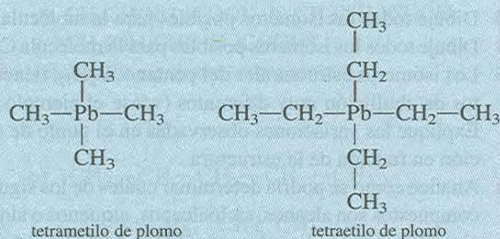
FIGURA 24.10 *Los productos que se forman mediante la reacción del colesterol con a) bromo molecular, b) hidrógeno molecular y c) ácido acético.*

Problema similar: 24.41.

Dicha acción repentina produce una detonación o "golpeteo", al mismo tiempo que disminuye la eficiencia de la conversión de energía de combustión en energía mecánica. Se ha visto que los hidrocarburos de cadena lineal tienen mayor tendencia a producir detonaciones, mientras que los hidrocarburos ramificados y los aromáticos producen el impulso suave deseado.

Por lo general, las gasolinas se clasifican de acuerdo con su *número de octano*, una medida de su tendencia a producir detonaciones. En esta escala, se ha asignado arbitrariamente un número de octano igual a 100 a un compuesto C_8 ramificado (2,2,4-trimetilpentano o isooctano) y de cero al *n*-heptano, un compuesto de cadena lineal. A un mayor índice de octano de un hidrocarburo corresponde un mejor funcionamiento del motor de combustión interna. Los hidrocarburos aromáticos, como el benceno y el tolueno tienen números de octano elevados (106 y 120, respectivamente), lo mismo que los hidrocarburos alifáticos ramificados.

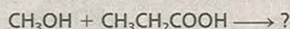
Es posible mejorar el octanaje de los hidrocarburos mediante la adición de pequeñas cantidades de compuestos denominados *agentes antidetonantes*. Entre las sustancias más utilizadas se encuentran las siguientes:



tetrametilo de plomo   tetraetilo de plomo

La adición de 2 a 4 g de cualquiera de estos compuestos a un galón de gasolina aumenta su octanaje 10 puntos o más. Sin embargo, el plomo es un metal muy tóxico y la descarga constante de las emisiones de los automóviles a la atmósfera se ha convertido en un serio problema ambiental. En Estados Unidos, las normas federales requieren que todos los automóviles fabricados después de 1974 utilicen gasolina "sin plomo". Los convertidores catalíticos con los que están equipados los últimos modelos de automóviles pueden "envenenarse" con el plomo, otra razón más para excluirlo de la gasolina. Para reducir la detonación, las gasolinas "sin plomo" contienen éter metilterbutílico (MTBE, por sus siglas en inglés) que reduce las detonaciones y aumenta el contenido de oxígeno de las gasolinas, con lo que se logra que se queme mejor. Por desgracia, en la década de 1990 se encontró MTBE en los suministros de agua potable, principalmente por las filtraciones de los tanques en los que se almacenan las gasolinas. Esta sustancia le confiere al agua mal olor y sabor, al tiempo que puede ser un agente carcinógeno para los humanos. En la actualidad, en algunos estados de la Unión Americana se está empezando a eliminar el MTBE de las gasolinas, aunque todavía no se ha encontrado un sustituto.

Ejercicio Prediga los productos de la siguiente reacción:



$$CH_3OH + CH_3CH_2COOH \longrightarrow ?$$

Resumen de hechos y conceptos

1. Debido a que los átomos de carbono se pueden unir entre sí formando cadenas lineales o ramificadas, el carbono es capaz de formar más compuestos que ningún otro elemento.
2. Los compuestos orgánicos se derivan de dos tipos de hidrocarburos: alifáticos y aromáticos.

3. El metano, CH_4, es el más sencillo de los alcanos, una familia de hidrocarburos cuya fórmula general es C_nH_{2n+2}. El ciclopropano, C_3H_6, es el más sencillo de los cicloalcanos, una familia de alcanos cuyos átomos de carbono se unen formando anillos. Los alcanos y los cicloalcanos son hidrocarburos saturados.
4. El etileno, $CH_2{=}CH_2$, es la más sencilla de las olefinas o alquenos, una clase de hidrocarburos que contiene dobles enlaces carbono-carbono y que tiene la fórmula general C_nH_{2n}.
5. El acetileno, $CH{\equiv}CH$, es el más sencillo de los alquinos, que son los compuestos que tienen la fórmula general C_nH_{2n-2}, y contienen triples enlaces carbono-carbono.
6. Los compuestos que contienen uno o más anillos bencénicos se denominan hidrocarburos aromáticos. En estos compuestos se puede llevar a cabo la sustitución por halógenos y grupos alquilo.
7. Los grupos funcionales confieren una reactividad química específica a las moléculas. Las clases de compuestos que se caracterizan por sus grupos funcionales incluyen alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres, y aminas.

Palabras clave

Ácido carboxílico, p. 965
Alcano, p. 946
Alcohol, p. 962
Aldehído, p. 964
Alqueno, p. 955
Alquino, p. 958
Amina, p. 967
Cetona, p. 964
Cicloalcano, p. 954
Éster, p. 966
Éter, p. 964
Grupo funcional, p. 946
Hidrocarburo, p. 946
Hidrocarburo alifático, p. 946
Hidrocarburo aromático, p. 946
Hidrocarburo insaturado, p. 956
Hidrocarburo saturado, p. 946
Isómero estructural, p. 947
Química orgánica, p. 946
Reacción de condensación, p. 964
Reacción de sustitución, p. 961
Reacciones de adición, p. 956
Saponificación, p. 966

Preguntas y problemas

Clases de compuestos orgánicos

Preguntas de repaso

24.1 Explique por qué el carbono es capaz de formar más compuestos que cualquier otro elemento.

24.2 ¿Cuál es la diferencia entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos?

Hidrocarburos alifáticos

Preguntas de repaso

24.3 ¿Cuál es el significado de "saturado" e "insaturado" cuando se aplica a los hidrocarburos? Dé ejemplos de un hidrocarburo saturado y de un hidrocarburo insaturado.

24.4 Mencione tres fuentes de metano.

24.5 Los alquenos presentan isomería geométrica debido a que está restringida la rotación en torno al enlace C=C. Explique.

24.6 ¿Por qué los alcanos y los alquinos, a diferencia de los alquenos, no presentan isomería geométrica?

24.7 ¿Cuál es la regla de Markovnikov?

24.8 Describa las reacciones características de los alcanos, de los alquenos y de los alquinos.

24.9 ¿Qué factor determina que un átomo de carbono en una molécula sea quiral?

24.10 Dé ejemplos de un alcano sustituido quiral y de un alcano sustituido aquiral.

Problemas

24.11 Dibuje todos los isómeros estructurales posibles del siguiente alcano: C_7H_{16}.

24.12 ¿Cuántos cloropentanos $C_5H_{11}Cl$ diferentes se pueden producir por la cloración directa del *n*-pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$? Dibuje la estructura de cada molécula.

24.13 Dibuje todos los isómeros posibles para la molécula C_4H_8.

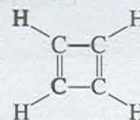
24.14 Dibuje todos los isómeros posibles para la molécula C_3H_5Br.

24.15 Los isómeros estructurales del pentano, C_5H_{12}, tienen puntos de ebullición muy diferentes (véase el ejemplo 24.1). Explique las variaciones observadas en el punto de ebullición en función de la estructura.

24.16 Analice cómo se podría determinar cuáles de los siguientes compuestos son alcanos, cicloalcanos, alquenos o alquinos, sin dibujar sus fórmulas: *a)* C_6H_{12}, *b)* C_4H_6, *c)* C_5H_{12}, *d)* C_7H_{14}, *e)* C_3H_4.

24.17 Dibuje las estructuras de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno. ¿Cuál de los dos compuestos tendrá mayor calor de hidrogenación? Explique.

24.18 ¿Esperaría que el ciclobutadieno fuera una molécula estable? Explique.



24.19 ¿Cuántos diferentes isómeros se podrían derivar del etileno si se reemplazan dos átomos de hidrógeno por un átomo de flúor y un átomo de cloro? Dibuje sus estructuras y nómbrelos. Indique cuáles representan isómeros estructurales y cuáles son isómeros geométricos.

24.20 Sugiera dos pruebas químicas que pudieran ayudar a distinguir entre estos dos compuestos:


a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$


b) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

24.21 El ácido sulfúrico (H_2SO_4) se adiciona al doble enlace de los alquenos como H^+ y $^-OSO_3H$. Prediga los productos que se formarán cuando el ácido sulfúrico reacciona con *a*) etileno y *b*) propileno.

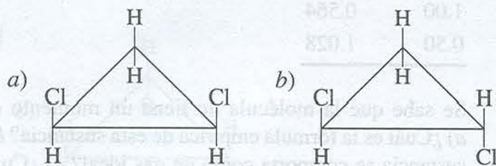
24.22 El acetileno es un compuesto inestable. Tiene tendencia a formar benceno, según la reacción:


$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

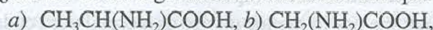
Calcule el cambio de entalpía estándar, en kilojoules, para esta reacción a 25°C.

24.23 Prediga los productos que se obtienen por la adición de HBr a *a*) 1-buteno y *b*) 2-buteno.

24.24 Los isómeros geométricos no se limitan a los compuestos que contienen el enlace C=C. Por ejemplo, ciertos cicloalcanos disustituidos pueden existir en las formas cis y trans. Marque las siguientes moléculas como el isómero *cis* o *trans* del mismo compuesto:

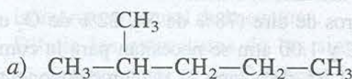


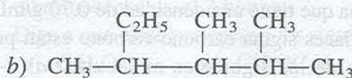
24.25 ¿Cuáles de los siguientes aminoácidos son quirales:

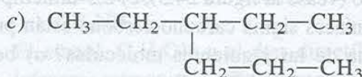

a) $CH_3CH(NH_2)COOH$, *b*) $CH_2(NH_2)COOH$,

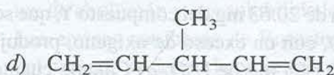

c) $CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$?

24.26 Nombre los siguientes compuestos:















24.27 Escriba las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos orgánicos: *a*) 3-metilhexano, *b*) 1,3,5-triclorociclohexano, *c*) 2,3-dimetilpentano, *d*) 4-bromo-2-fenilpentano, *e*) 3,4,5-trimetiloctano.

24.28 Escriba las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos: *a*) *trans*-2-penteno, *b*) 2-etil-1-buteno, *c*) *trans*-4-etil-2-hepteno *d*) 3-fenil-1-butino

Hidrocarburos aromáticos

Preguntas de repaso

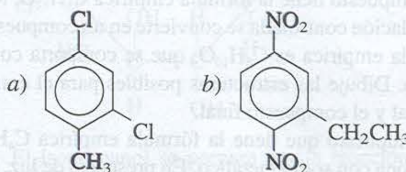
24.29 Comente la gran estabilidad del benceno comparada con la del etileno. ¿Por qué el etileno presenta reacciones de adición mientras que el benceno experimenta reacciones de sustitución?

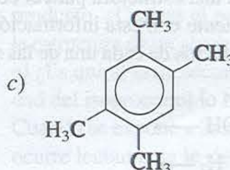
24.30 Tanto la molécula de benceno como la de ciclohexano contienen un anillo de seis miembros. El benceno es una molécula plana y el ciclohexano no lo es. Explique.

Problemas

24.31 Escriba las estructuras de los siguientes compuestos: *a*) 1-bromo-3-metilbenceno,[10] *b*) 1-cloro-2-propilbenceno, *c*) 1,2,4,5-tetrametilbenceno.

24.32 Nombre los siguientes compuestos:





Química de los grupos funcionales

Preguntas de repaso

24.33 ¿Qué son los grupos funcionales? ¿Por qué es lógico clasificar los compuestos orgánicos de acuerdo con sus grupos funcionales?

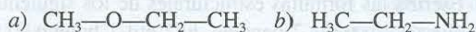
24.34 Dibuje la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes grupos funcionales: alcohol, éter, aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster, amina.

Problemas

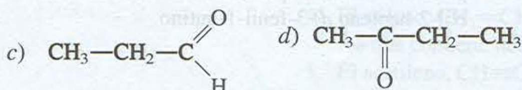
24.35 Dibuje estructuras para moléculas con las siguientes fórmulas: *a*) CH_4O, *b*) C_2H_6O, *c*) $C_3H_6O_2$, *d*) C_3H_8O.

[10] *N. de las T.*: El nombre correcto para este compuesto es 3-bromotolueno o *m*-bromotolueno.

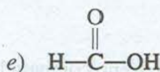
24.36 Clasifique cada una de las siguientes moléculas como alcohol, aldehído, cetona, ácido carboxílico, amina o éter:



a) $CH_3—O—CH_2—CH_3$ *b)* $H_3C—CH_2—NH_2$



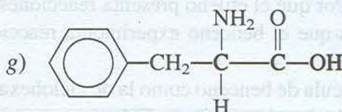
c) $CH_3—CH_2—CHO$ *d)* $CH_3—CO—CH_2—CH_3$



e) $H—C(=O)—OH$



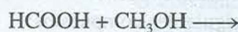
f) $H_3C—CH_2CH_2—OH$



g)

24.37 Por lo general los aldehídos se oxidan al aire más fácilmente que las cetonas. Utilice acetaldehído y acetona como ejemplos y demuestre por qué en este aspecto las cetonas, como la acetona, son más estables que los aldehídos.

24.38 Complete la siguiente ecuación e identifique los productos:

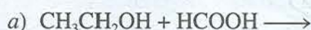


$$HCOOH + CH_3OH \longrightarrow$$

24.39 Un compuesto tiene la fórmula empírica $C_5H_{12}O$. Mediante oxidación controlada se convierte en un compuesto cuya fórmula empírica es $C_5H_{10}O$, que se comporta como una cetona. Dibuje las estructuras posibles para el compuesto original y el compuesto final.

24.40 Un compuesto que tiene la fórmula empírica $C_4H_{10}O$ no reacciona con sodio metálico. En presencia de luz, el compuesto reacciona con Cl_2 para formar tres compuestos de fórmula C_4H_9OCl. Dibuje una estructura para el compuesto original que sea consistente con esta información.

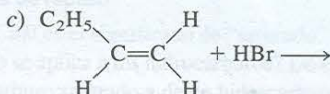
24.41 Prediga el producto o productos de cada una de las siguientes reacciones:



a) $CH_3CH_2OH + HCOOH \longrightarrow$



b) $H—C{\equiv}C—CH_3 + H_2 \longrightarrow$



c) $(C_2H_5)(H)C{=}C(H)(H) + HBr \longrightarrow$

24.42 Identifique los grupos funcionales en cada una de las siguientes moléculas:



a) $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$



b) $CH_3COOC_2H_5$

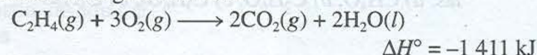


c) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$

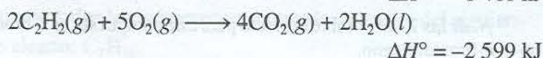
Problemas adicionales

24.43 Dibuje todos los isómeros estructurales posibles para la molécula que tiene la fórmula C_7H_7Cl. La molécula contiene un anillo bencénico.

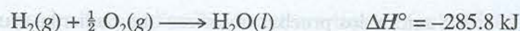
24.44 Dados los siguientes datos



$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1\,411 \text{ kJ}$$

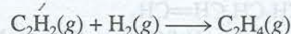


$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2\,599 \text{ kJ}$$



$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285.8 \text{ kJ}$$

calcule el calor de hidrogenación del acetileno:



$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

24.45 Sugiera cuál miembro de cada uno de los siguientes pares de compuestos es más reactivo y explique la razón: *a)* propano y ciclopropano, *b)* etileno y metano, *c)* acetaldehído y acetona.

24.46 Sugiera cuáles de los siguientes tipos de compuestos pueden formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua: *a)* ácidos carboxílicos, *b)* alquenos, *c)* éteres, *d)* aldehídos, *e)* alcanos, *f)* aminas.

24.47 Se encontró que un compuesto orgánico contiene 37.5% de carbono, 3.2% de hidrógeno y 59.3% de flúor, en masa. A partir de 1.00 g de la sustancia, a 90°C, se obtuvieron los siguientes datos de presiones:

P (atm)	*V* (L)
2.00	0.332
1.50	0.409
1.00	0.564
0.50	1.028

Se sabe que la molécula no tiene un momento dipolar. *a)* ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia? *b)* ¿Esta sustancia se comporta como un gas ideal? *c)* ¿Cuál es su fórmula molecular? *d)* Dibuje la estructura de Lewis para esta molécula y describa su geometría. *e)* ¿Cuál es el nombre sistemático del compuesto?

24.48 Mencione por lo menos un uso comercial para cada uno de los siguientes compuestos: *a)* 2-propanol (isopropanol), *b)* ácido acético, *c)* naftaleno, *d)* metanol, *e)* etanol, *f)* etilenglicol, *g)* metano, *h)* etileno.

24.49 ¿Cuántos litros de aire (78% de N_2, 22% de O_2 en volumen) a 20°C y 1.00 atm se necesitan para la combustión completa de 1.0 L de octano, C_8H_{18}, un componente típico de la gasolina que tiene una densidad de 0.70 g/mL?

24.50 ¿Cuántos enlaces sigma carbono-carbono están presentes en cada una de las siguientes moléculas? *a)* 2-butino, *b)* antraceno (véase la figura 24.5), *c)* 2,3-dimetilpentano.

24.51 ¿Cuántos enlaces sigma carbono-carbono están presentes en cada una de las siguientes moléculas? *a)* benceno, *b)* ciclobutano, *c)* 3-etil-2-metilpentano.

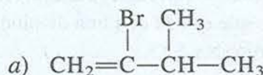
24.52 La combustión de 20.63 mg del compuesto Y, que sólo contiene C, H y O, con un exceso de oxígeno, produjo 57.94 mg de CO_2 y 11.85 mg de H_2O. *a)* Calcule cuántos miligramos de C, H y O había en la muestra original de Y. *b)* Deduzca la fórmula empírica de Y. *c)* Sugiera una estructura factible para Y si la fórmula empírica es la misma que la molecular.

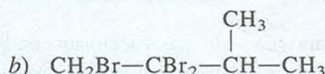
24.53 Dibuje todos los isómeros estructurales para los compuestos con la fórmula $C_4H_8Cl_2$. Indique cuáles son quirales y dé sus nombres sistemáticos.

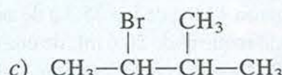
24.54 La combustión de 3.795 mg de un líquido B, que sólo contiene C, H y O, con un exceso de oxígeno, produjo 9.708 mg de CO_2 y 3.969 mg de H_2O. En una determinación de

su masa molar, se evaporaron 0.205 g de B a 1.00 atm y 200.0°C y ocuparon un volumen de 89.8 mL. Deduzca la fórmula empírica, la masa molar y la fórmula molecular de B y dibuje tres estructuras factibles.

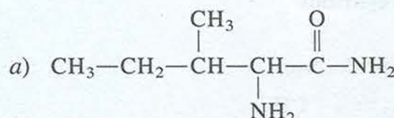
24.55 Inicie con 3-metil-1-butino y muestre cómo se podrían preparar los siguientes compuestos:

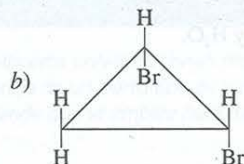
a) 

b) 

c) 

24.56 Marque los átomos de carbono asimétricos[11] en los siguientes compuestos:

a) 

b) 

24.57 Suponga que el benceno contiene tres enlaces sencillos y tres enlaces dobles. ¿Cuántos isómeros diferentes se esperarían para el diclorobenceno ($C_6H_4Cl_2$)? Dibuje todas las estructuras propuestas.

24.58 Escriba la fórmula estructural de un aldehído que sea isómero estructural de la acetona.

24.59 Dibuje las estructuras de los siguientes compuestos: *a)* ciclopentano, *b)* *cis*-2-buteno, *c)* 2-hexanol, *d)* 1,4-dibromobenceno, *e)* 2-butino.

24.60 Diga a qué clase pertenecen los siguientes compuestos:
a) C_4H_9OH *b)* $CH_3OC_2H_5$
c) C_2H_5CHO *d)* C_6H_5COOH
e) CH_3NH_2

24.61 El etanol, C_2H_5OH y el éter dimetílico, CH_3OCH_3, son isómeros estructurales. Compare sus puntos de fusión, puntos de ebullición y sus solubilidades en agua.

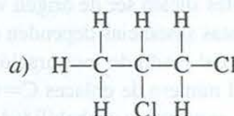
24.62 Las aminas son bases de Brønsted. El desagradable olor del pescado se debe a la presencia de ciertas aminas. Explique por qué los cocineros suelen agregar jugo de limón para eliminar el olor del pescado (además de mejorar su sabor).

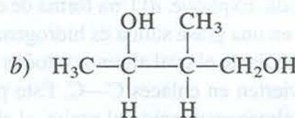
24.63 Suponga que tiene dos recipientes, cada uno contiene un líquido incoloro. Se sabe que uno de los líquidos es ciclohexano y el otro es benceno. Sugiera una prueba química que le permita distinguir entre estos dos líquidos.

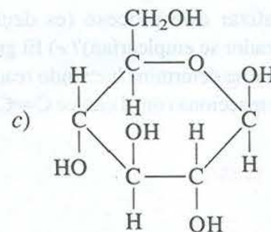
24.64 Dé los nombres químicos de los siguientes compuestos orgánicos y escriba sus fórmulas: gas de los pantanos, alcohol de grano, alcohol de madera, alcohol de pulido, anticongelante, bolitas de naftalina, ingrediente principal del vinagre.

24.65 El compuesto $CH_3—C≡C—CH_3$ se hidrogena hasta un alqueno, utilizando platino como catalizador. Prediga si el producto será el isómero trans puro, el isómero cis puro, o una mezcla de los dos isómeros. Con base en la predicción, comente el mecanismo de la catálisis heterogénea.

24.66 ¿Cuántos átomos de carbono asimétricos[12] están presentes en cada uno de los siguientes compuestos?

a) 

b) 

c) 

24.67 El isopropanol se prepara por la reacción del propileno (CH_3CHCH_2) con ácido sulfúrico seguida de tratamiento con agua. *a)* Muestre la secuencia de pasos que llevan al producto. ¿Cuál es el papel del ácido sulfúrico? *b)* Dibuje la estructura de un alcohol que sea isómero del isopropanol. *c)* ¿Es quiral la molécula de isopropanol? *d)* ¿Cuál propiedad del isopropanol lo hace útil como alcohol de pulido?

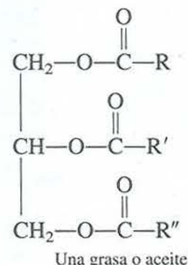
24.68 Cuando se expone a la luz una mezcla de metano y bromo, ocurre lentamente la siguiente reacción:



$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

Sugiera un mecanismo para esta reacción. (*Sugerencia:* los vapores de bromo son de color rojo oscuro, el metano es incoloro.)

24.69 Grasa o aceite son los nombres para una misma clase de compuestos, denominados triglicéridos, que contienen tres grupos éster

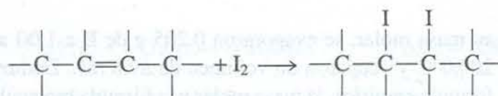


Una grasa o aceite

[11] Véase la nota 5.

[12] Véase la nota 5.

donde R, R′ y R″ representan largas cadenas hidrocarbonadas. *a*) Sugiera una reacción que conduzca a la formación de una molécula de triglicérido, iniciando con glicerol y ácidos carboxílicos (para la estructura del glicerol véase la página 426). *b*) Antiguamente, los jabones se hacían hidrolizando las grasas animales con lejía (una disolución de hidróxido de sodio). Escriba una ecuación para esta reacción. *c*) La diferencia entre grasas y aceites es que, a temperatura ambiente, las primeras son sólidas y los segundos, líquidos. En general las grasas son de origen animal, mientras que los aceites suelen ser de origen vegetal. Los puntos de fusión de estas sustancias dependen del número de enlaces C═C (o del grado de insaturación) presentes: cuanto mayor es el número de enlaces C═C, menor es el punto de fusión y es mayor la probabilidad de que la sustancia sea líquida. Explique. *d*) Una forma de convertir un aceite líquido en una grasa sólida es hidrogenando el aceite, un proceso mediante el cual algunos o todos los enlaces C═C se convierten en enlaces C—C. Este proceso prolonga la vida de almacenamiento del aceite, al eliminar los grupos C═C, más reactivos, y facilita su empaque. ¿Cómo se podría realizar este proceso (es decir, qué reactivos y cuál catalizador se emplearían)? *e*) El grado de insaturación de un aceite se determina haciendo reaccionar el aceite con yodo, que reacciona con el enlace C═C, como se muestra:



El procedimiento consiste en adicionar al aceite una cantidad conocida de yodo y dejar que la reacción se complete. La cantidad de yodo en exceso (que no reaccionó) se determina valorando el yodo que queda con una disolución patrón de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$):

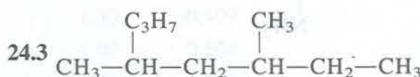


$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

El número de gramos de yodo que reaccionan con 100 gramos del aceite recibe el nombre de *índice de yodo*. En un experimento, se agregaron 43.8 g de I_2 a 35.3 g de aceite de maíz. El exceso de yodo requirió de 20.6 mL de una disolución de $Na_2S_2O_3$ 0.142 *M* para la neutralización. Calcule el índice de yodo del aceite de maíz.

Respuestas a los ejercicios

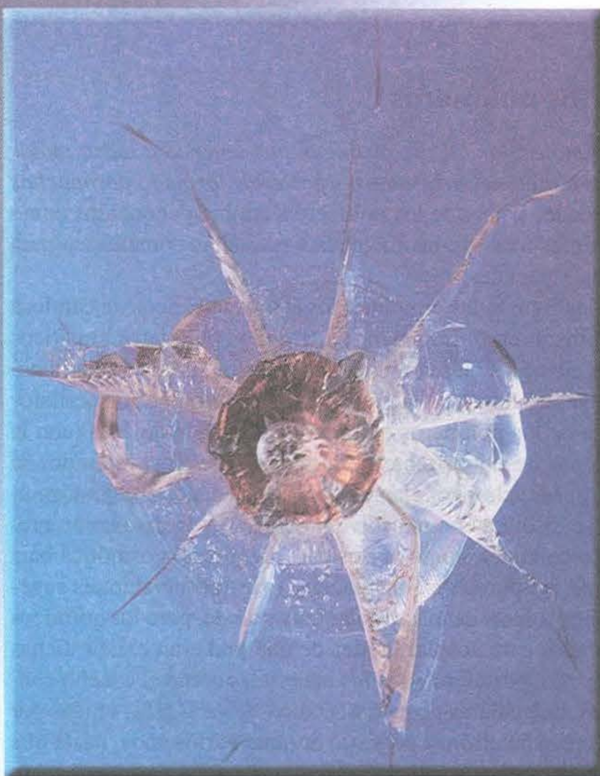
24.1 5.
24.2 4,6-dietil-2-metiloctano

24.3 

24.4 No. **24.5** $CH_3CH_2COOCH_3$ y H_2O.

CAPÍTULO 25

Polímeros orgánicos sintéticos y naturales



Los polímeros sintéticos tienen muchas propiedades útiles. La resistencia de un cierto tipo de polímero conocido como Lexan es tan grande que se emplea para hacer ventanas a prueba de balas.

Introducción

Los polímeros son moléculas muy grandes que contienen cientos o miles de átomos. Los polímeros se han utilizado desde la prehistoria y los químicos los han sintetizado durante el siglo pasado. Los polímeros naturales son fundamentales en todos los procesos de la vida y nuestra sociedad tecnológica es por completo dependiente de los polímeros sintéticos.

Este capítulo estudia algunas de las propiedades y métodos de preparación de polímeros orgánicos sintéticos importantes, además de dos polímeros naturales que son vitales para los sistemas vivos: las proteínas y los ácidos nucleicos.

25.1 Propiedades de los polímeros



Los polímeros sintéticos tienen muchas propiedades útiles. La resistencia de un cierto tipo de polímero conocido como Lexan es tan grande que se emplea para hacer ventanas a prueba de balas.

*Un **polímero** es un compuesto molecular que se distingue por tener una masa molar grande, que abarca desde miles a millones de gramos, y por estar formado por muchas unidades repetidas.* Las propiedades físicas de los polímeros, también conocidos como macromoléculas, son muy distintas a las de las moléculas pequeñas comunes, y para estudiarlas se necesitan técnicas especiales.

Entre los polímeros naturales figuran las proteínas, los ácidos nucleicos, la celulosa (polisacáridos) y el caucho (poliisopreno). La mayor parte de los polímeros sintéticos son compuestos orgánicos. Los ejemplos más comunes son el nylon, polihexametilenadipamida; el dacrón, polietilentereftalato; y la lucita o plexiglas, polimetilmetacrilato.

El desarrollo de la química de los polímeros empezó en la década de 1920 con la investigación del comportamiento desconcertante de ciertos materiales, incluidos la madera, la gelatina, el algodón y el caucho. Por ejemplo, cuando el caucho, cuya fórmula empírica conocida es C_5H_8, se disolvía en un disolvente orgánico, la disolución presentaba varias propiedades poco comunes, como viscosidad alta, presión osmótica baja y una disminución insignificante del punto de congelación. Estas observaciones sugerían que estaban presentes algunos solutos de masa molar muy grande, pero los químicos de esa época no estaban preparados para aceptar la idea de que pudieran existir dichas moléculas gigantes. En lugar de ello, postularon que los materiales como el caucho consistían de agregados de unidades moleculares pequeñas, como C_5H_8 o $C_{10}H_{16}$, unidas por fuerzas intermoleculares. Esta creencia errónea persistió durante varios años, hasta que Hermann Staudinger[1] demostró sin duda alguna que dichos agregados eran, de hecho, moléculas extraordinariamente grandes, y que cada una contenía muchos miles de átomos unidos por enlaces covalentes.

Cuando se logró entender la estructura de estas macromoléculas se abrió el camino para la fabricación de polímeros, que ahora se manifiestan en casi todos los aspectos de nuestra vida diaria. Alrededor del 90% de los químicos actuales, incluidos los bioquímicos, trabajan con polímeros.

25.2 Polímeros orgánicos sintéticos

Debido a su tamaño, se podría esperar que las moléculas que contienen miles de átomos de carbono e hidrógeno formaran un gran número de isómeros estructurales geométricos (si es que están presentes enlaces C=C). Sin embargo, estas moléculas están formadas por ***monómeros****, o unidades simples repetidas*, y este tipo de composición limita el número de posibles isómeros. Los polímeros sintéticos se obtienen al unir monómeros, uno cada vez, por medio de reacciones de adición y de condensación.

Reacciones de adición

Las reacciones de adición se describieron en la p. 956.

En las reacciones de adición participan compuestos insaturados que contienen dobles o triples enlaces, particularmente C=C y C≡C. La hidrogenación y las reacciones de halogenuros de hidrógeno y de halógenos con alquenos y alquinos son ejemplos de reacciones de adición.

El polietileno es un polímero muy estable que se emplea en las envolturas para empaque. Se obtiene por la unión de monómeros de etileno mediante un mecanismo de reacción de adición. Primero se calienta una molécula *iniciadora* (R_2) para producir dos radicales:



$$R_2 \longrightarrow 2R\cdot$$

[1] Hermann Staudinger (1881-1963). Químico alemán, fue uno de los pioneros en la química de los polímeros. Staudinger fue reconocido con el premio Nobel de Química en 1953.

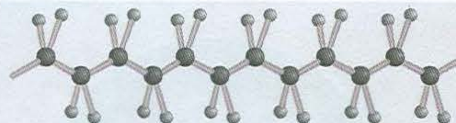


FIGURA 25.1 *Estructura del polietileno. Cada átomo de carbono presenta hibridación sp^3.*

El radical reactivo ataca una molécula de etileno y se genera un nuevo radical:



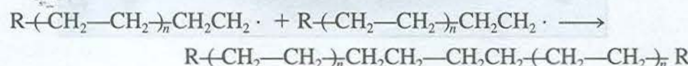
$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

el que más tarde reacciona con otra molécula de etileno, y así sucesivamente:



$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

Muy pronto se forma una cadena larga de grupos CH_2. Después de cierto tiempo, este proceso finaliza al combinarse dos radicales de cadena larga para producir el polímero conocido como polietileno:



$$R{\leftarrow}CH_2{-}CH_2{\rightarrow}_n CH_2CH_2\cdot + R{\leftarrow}CH_2{-}CH_2{\rightarrow}_n CH_2CH_2\cdot \longrightarrow R{\leftarrow}CH_2{-}CH_2{\rightarrow}_n CH_2CH_2{-}CH_2CH_2{\leftarrow}CH_2{-}CH_2{\rightarrow}_n R$$

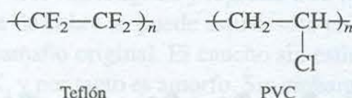
donde ${\leftarrow}CH_2{-}CH_2{\rightarrow}_n$ es una abreviatura convencional adecuada para representar la unidad repetida en el polímero. Se sobreentiende que el valor de n es muy grande, del orden de varios cientos.

Las cadenas individuales de polietileno están compactas, lo que explica las propiedades cristalinas de la sustancia (figura 25.1). El polietileno se utiliza sobre todo en las películas de empaques de comida congelada y otras envolturas. Un tipo de polietileno tratado especialmente, llamado Tyvek, se utiliza como aislante en las casas.



Un paquete para correo hecho de Tyvek.

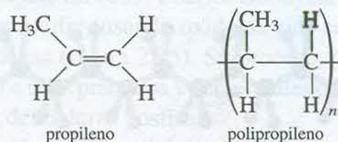
Los polímeros hechos de un solo tipo de monómero, como el polietileno, se denominan ***homopolímeros***. El teflón o politetrafluoroetileno (figura 25.2) y el poli(cloruro de vinilo) (PVC) también son homopolímeros que se sintetizan por el mecanismo del radical:



$${\leftarrow}CF_2{-}CF_2{\rightarrow}_n \qquad {\leftarrow}CH_2{-}CH(Cl){\rightarrow}_n$$

Teflón PVC

La química de los polímeros se vuelve más compleja si las unidades de partida son asimétricas:



propileno polipropileno

En una reacción de adición de propilenos se pueden formar varios estereoisómeros (figura 25.3). Si la adición es aleatoria, se obtienen polipropilenos *atácticos*, que no se compactan bien. Estos polímeros son gomosos, amorfos y relativamente débiles. Otras dos posibilidades de reacción producen polímeros *isotácticos* y *sindiotácticos*. En la estructura *isotáctica* todos los grupos R están del mismo lado en los átomos de carbono asimétricos, y en la forma *sindiotáctica* los grupos R alternan a la izquierda y a la derecha de los carbonos asimétricos. De éstos, el isómero isotáctico es el que tiene el punto de ebullición más alto y la mayor cristalinidad, además de que sus propiedades mecánicas son superiores.

Los estereoisómeros se estudiaron en la sección 22.4.



FIGURA 25.2 *Una sartén cubierta con Silverstone, un material hecho de politetrafluoroetileno.*

El mayor problema al que se enfrentó la industria de los polímeros fue el de la síntesis selectiva del polímero isotáctico o el sindiotáctico sin que estuviera contaminado por otros productos. La solución se obtuvo gracias a Giulio Natta[2] y Karl Ziegler,[3] quienes demostraron que ciertos catalizadores, como el trietilaluminio $[Al(C_2H_5)_3]$ y el tricloruro de titanio ($TiCl_3$), promueven la formación de un solo isómero específico. Con los catalizadores de Natta-Ziegler, los químicos tienen la posibilidad de diseñar los polímeros específicos para un fin determinado.

El caucho es probablemente el polímero orgánico mejor conocido y el único polímero hidrocarbonado verdadero que se encuentra en la naturaleza. Se forma por la adición del radical del monómero de isopreno. En realidad, la polimerización puede llevar a formar poli-*cis*-isopreno o poli-*trans*-isopreno, o una mezcla de los dos, dependiendo de las condiciones de la reacción:

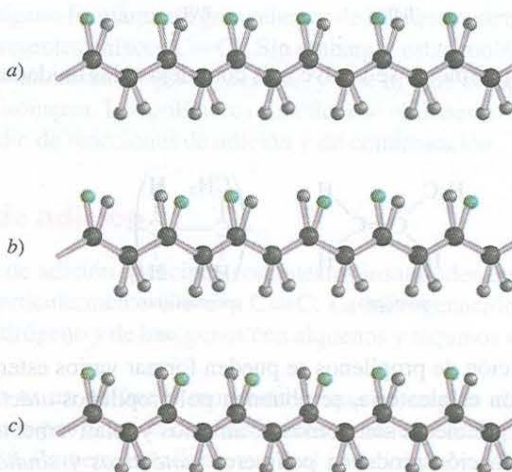


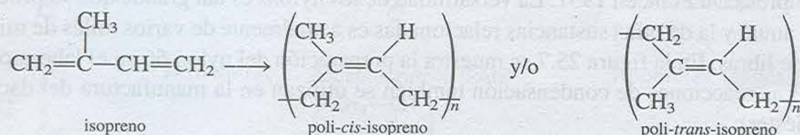
FIGURA 25.3 *Estereoisómeros de polímeros. Cuando el grupo R (esfera verde) es CH_3, el polímero es polipropileno. a) Cuando todos los grupos R están en un mismo lado de la cadena, se dice que el polímero es isotáctico. b) Cuando los grupos R están alternados a los lados de la cadena, se dice que el polímero es sindiotáctico. c) Cuando los grupos R se acomodan al azar, el polímero es atáctico*

[2] Giulio Natta (1903-1979). Químico italiano. Natta recibió el Premio Nobel de Química en 1963 por su descubrimiento de los catalizadores estereoespecíficos para la síntesis de polímeros.

[3] Karl Ziegler (1898-1976). Químico alemán que compartió el Premio Nobel de Química en 1963 por su trabajo en la síntesis de polímeros.



FIGURA 25.4 *Látex (suspensión acuosa de partículas de caucho) colectándose de un árbol del hule.*



Observe que en el isómero *cis* los dos grupos CH_2 están del mismo lado del enlace C=C, en tanto que en el isómero *trans* los dos grupos están en lados opuestos. El caucho natural es el poli-*cis*-isopreno, que se extrae del árbol *Hevea brasiliensis* (figura 25.4).

Una propiedad poco común del caucho, y muy útil, es su elasticidad. El caucho se puede estirar más de 10 veces su longitud y regresar a su tamaño original. Por el contrario, un trozo de alambre de cobre se puede estirar sólo en un pequeño porcentaje de su longitud y recobrar su tamaño original. El caucho sin estirar no tiene un patrón regular de difracción de rayos X, y por tanto es amorfo. Sin embargo, el caucho estirado muestra un alto grado de cristalinidad y de ordenamiento.

La propiedad elástica del caucho se debe a la flexibilidad de sus moléculas de cadena larga. Sin embargo, en su estado natural el caucho es una maraña de cadenas poliméricas, y si la fuerza externa que se aplica es excesiva, las cadenas individuales se deslizan entre ellas y se pierde su elasticidad. En 1839, Charles Goodyear[4] descubrió que el caucho natural podía entrelazarse con azufre (usando óxido de zinc como catalizador) para evitar el deslizamiento de las cadenas (figura 25.5). Su proceso, conocido como *vulcanización*, abrió el camino para varios usos prácticos y comerciales del caucho, como los neumáticos de los automóviles y las dentaduras postizas.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la escasez de caucho natural en Estados Unidos apresuró el inicio de un intenso programa para producir caucho sintético. La mayoría de los cauchos sintéticos (conocidos como *elastómeros*) se elaboran a partir de productos derivados del petróleo, como el etileno, el propileno y el butadieno. Por ejemplo, las moléculas de cloropreno polimerizan rápidamente y forman policloropreno, que se conoce comúnmente como *neopreno*, cuyas propiedades son comparables o incluso superiores a las del caucho natural:



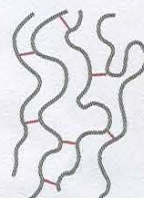




FIGURA 25.5 *Las moléculas del caucho suelen estar dobladas y enroscadas. Las partes a) y b) representan las cadenas largas antes y después de la vulcanización, respectivamente; en c) se muestra la alineación de las moléculas cuando se estiran. Sin el tratamiento de vulcanización, las moléculas se deslizarían entre sí anulando las propiedades elásticas del caucho.*

[4] Charles Goodyear (1800-1860). Químico estadounidense. Goodyear fue la primera persona en darse cuenta del potencial del hule natural. Su proceso de vulcanización hizo que el hule fuera utilizable en innumerables formas y abrió el camino para el desarrollo de la industria automotriz.

$$H_2C{=}CH{-}CCl{=}CH_2 \qquad \left(\begin{array}{c} -CH_2 \quad\;\; H \\ \;\; \diagdown \;\; \diagup \\ C{=}C \\ \;\; \diagup \;\; \diagdown \\ Cl \quad\;\; CH_2- \end{array} \right)_n$$

cloropreno — policloropreno

Otro caucho sintético importante es el de estireno-butadieno (SBR), que se forma por la adición del butadieno al estireno en proporción 3:1. El SBR es un ***copolímero***, es decir, *un polímero que contiene dos o más monómeros distintos*, como el estireno y el butadieno. En la tabla 25.1 se muestran varios homopolímeros comunes y el copolímero de SBR producidos por reacciones de adición.

La goma de mascar contiene caucho sintético de estireno-butadieno.

Reacciones de condensación

La reacción de condensación se definió en la p. 956.

Uno de los procesos de condensación de polímeros mejor conocidos es la reacción entre la hexametilendiamina y el ácido adípico (figura 25.6). El producto final recibe el nombre de nylon 66 (porque la hexametilendiamina y el ácido adípico tienen seis átomos de carbono cada uno). Este producto se obtuvo por vez primera por Wallace Carothers[5] en la empresa Du Pont, en 1931. La versatilidad de los nylons es tan grande que su producción anual y la de otras sustancias relacionadas es actualmente de varios miles de millones de libras. En la figura 25.7 se muestra la preparación del nylon 66 en el laboratorio.

Las reacciones de condensación también se utilizan en la manufactura del dacrón (poliéster):

$$n\mathrm{HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH} + n\mathrm{HO{-}(CH_2)_2{-}OH} \longrightarrow \left(\mathrm{-\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2CH_2{-}O-} \right)_n + n\mathrm{H_2O}$$

ácido tereftálico — 1,2-etilen glicol — Dacrón

Los poliésteres se utilizan en las fibras, películas y botellas de plástico.

25.3 Proteínas

Las proteínas tienen una función fundamental en casi todos los procesos biológicos. La mayoría de las enzimas, que son los catalizadores de las reacciones bioquímicas, son proteínas. Las proteínas también facilitan un gran número de otras funciones, como el transporte y almacenamiento de sustancias vitales, el movimiento coordinado, el soporte mecánico y la protección contra enfermedades. Se ha estimado que el cuerpo humano contiene alrededor de 100 000 tipos de proteínas, cada una de las cuales tiene una función específica. Como se verá en breve, la composición química y la estructura de estos polímeros naturales complejos son la base de su especificidad.

Elementos en las proteínas.

Los aminoácidos

Las proteínas tienen una masa molar grande, que va desde 5 000 a 1×10^7 g; sin embargo, la composición porcentual en masa de los elementos que las forman es notablemente constante: carbono, 50 a 55%; hidrógeno, 7%; oxígeno, 23%; nitrógeno, 16%, y azufre, 1%.

[5] Wallace H. Carothers (1896-1937). Químico estadounidense. Además de su enorme éxito en los negocios, el trabajo de Carothers sobre el nylon se coloca a la par del de Staudinger en elucidar la estructura y las propiedades de las macromoléculas. Deprimido por la muerte de su hermana y convencido de que el trabajo de su vida fue un fracaso, Carothers se suicidó a la edad de 41 años.

Tabla 25.1 Algunos monómeros y sus polímeros sintéticos comunes

Monómero		Polímero	
Fórmula	Nombre	Nombre y fórmula	Aplicaciones
$H_2C{=}CH_2$	Etileno	Polietileno $-(CH_2-CH_2)_n-$	Tuberías de plástico, botellas, aislantes eléctricos, juguetes
$H_2C{=}C(H)(CH_3)$	Propileno	Polipropileno $-(CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2)_n-$	Envolturas para empaque, alfombras, canastillas para botellas de bebidas gaseosas, material de laboratorio, juguetes
$H_2C{=}C(H)(Cl)$	Cloruro de vinilo	Cloruro de polivinilo (PVC) $-(CH_2-CH(Cl))_n-$	Tuberías, rieles, canaletas, loseta para pisos, ropa, juguetes
$H_2C{=}C(H)(CN)$	Acrilonitrilo	Poliacrilonitrilo (PAN) $-(CH_2-CH(CN))_n-$	Alfombras, tejidos
$F_2C{=}CF_2$	Tetrafluoro-etileno	Politetrafluoroetileno (Teflón) $-(CF_2-CF_2)_n-$	Cubiertas para utensilios de cocina, aislantes eléctricos, rodamientos
$H_2C{=}C(COOCH_3)(CH_3)$	Metil metacrilato	Polimetilmetacrilato (Plexiglás) $-(CH_2-C(COOCH_3)(CH_3))_n-$	Equipo óptico, muebles
$H_2C{=}C(H)(C_6H_5)$	Estireno	Poliestireno $-(CH_2-CH(C_6H_5))_n-$	Recipientes, aislantes térmicos (para cubos de hielo, refrigerantes), juguetes
$H_2C{=}C(H)-C(H){=}CH_2$	Butadieno	Polibutadieno $-(CH_2CH{=}CHCH_2)_n-$	Dibujo de los neumáticos, resinas para recubrimientos
Véase las estructuras anteriores	Butadieno y estireno	Caucho de estireno butadieno (SBR) $-(CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2)_n-$	Caucho sintetico

FIGURA 25.6 *Formación del nylon por la reacción de condensación entre hexametilendiamina y ácido adípico.*

$$H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 \;+\; HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$$

Hexametilendiamina — Ácido adípico

↓ Condensación

$$H_2N{-}(CH_2)_6{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2O$$

↓ Reacciones de condensación subsiguientes

$${-}(CH_2)_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}(CH_2)_6{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}(CH_2)_6{-}$$

Las unidades estructurales fundamentales de las proteínas son los *aminoácidos*. Un ***aminoácido*** *es un compuesto que contiene por lo menos un grupo amino* ($—NH_2$) *y un grupo carboxilo* ($—COOH$):

$${-}N\begin{matrix} H \\ \\ H\end{matrix} \qquad {-}C\begin{matrix} {=}O \\ \\ O{-}H\end{matrix}$$

grupo amino — grupo carboxilo

Todas las proteínas del cuerpo humano están formadas por 20 aminoácidos distintos. Las estructuras de estos compuestos vitales y sus abreviaturas con tres letras se presentan en la tabla 25.2

Los aminoácidos se encuentran como *iones dipolares* en una disolución a pH neutro, lo que significa que el protón del grupo carboxilo ha migrado hacia el grupo amino. Considere por ejemplo, la glicina, el aminoácido más simple. La forma no ionizada y el ion dipolar se muestran enseguida:

$$H{-}\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{\underset{|}{\underset{\displaystyle H}{C}}}}{-}COOH \qquad H{-}\overset{\displaystyle \overset{+}{N}H_3}{\overset{|}{\underset{|}{\underset{\displaystyle H}{C}}}}{-}COO^-$$

Forma de ionizada — Ion dipolar

FIGURA 25.7 *El truco de la cuerda de nylon. Al añadir una disolución de cloruro de adipoilo (un derivado de ácido adípico donde los grupos OH se han reemplazado por grupos de Cl) en ciclohexano a una disolución de hexametilendiamina, se forma nylon en la interfaz de las dos disoluciones, que no se mezclan, y puede separarse.*

Tabla 25.2 Los 20 aminoácidos esenciales para los organismos vivos*

Nombre	Abreviatura	Estructura
Alanina	Ala	$H_3C-CH(NH_3^+)-COO^-$
Arginina	Arg	$H_2N-C(=NH)-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Asparagina	Asn	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Ácido aspártico	Asp	$HOOC-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Cisteína	Cys	$HS-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Ácido glutámico	Glu	$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Glutamina	Gln	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Glicina	Gly	$H-CH(NH_3^+)-COO^-$
Histidina	His	$HC=C(-N=CH-NH-)-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ (anillo imidazol: HC=C, N, NH, C–H)
Isoleucina	Ile	$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_3^+)-COO^-$

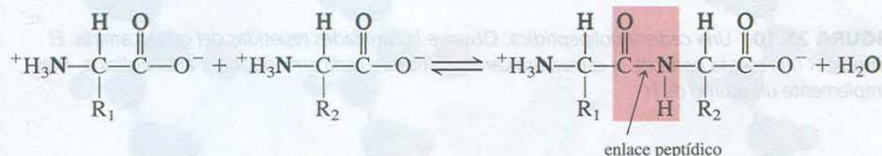
*La parte sombreada es el grupo R del aminoácido.

(continúa)

Tabla 25.2 Los 20 aminoácidos esenciales para los organismos vivos (*continúa*)

Nombre	Abreviatura	Estructura
Leucina	Leu	$(H_3C)_2CH-CH_2-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Lisina	Lys	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Metionina	Met	$H_3C-S-CH_2-CH_2-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Fenilalanina	Phe	$C_6H_5-CH_2-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Prolina	Pro	$H_2\overset{+}{N}-\overset{H}{C}-COO^-$ (anillo: $H_2N-H_2C-CH_2-CH_2-C$)
Serina	Ser	$HO-CH_2-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Treonina	Thr	$H_3C-\overset{OH}{C}(H)-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Triptofano	Trp	(indol: $C=CH-NH$) $C-CH_2-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Tirosina	Tyr	$HO-C_6H_4-CH_2-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$
Valina	Val	$(H_3C)_2CH-\overset{H}{C}(NH_3^+)-COO^-$

El primer paso en la síntesis de una molécula de proteína es una reacción de condensación entre un grupo amino de un aminoácido y un grupo carboxilo de otro aminoácido. La molécula formada a partir de los dos aminoácidos se conoce como *dipéptido*, y el enlace que los une es un *enlace peptídico:*



Es interesante comparar esta reacción con la que se muestra en la figura 25.6.

donde R_1 y R_2 representan un átomo de H o algún otro grupo; el grupo —CO—NH— se denomina *grupo amida*. Como el equilibrio de la reacción en la que se unen dos aminoácidos está desplazado hacia la izquierda, el proceso está acoplado a la hidrólisis de ATP (véase la página 756).

Cualquier extremo del dipéptido puede participar en una reacción de condensación con otro aminoácido para formar un *tripéptido*, un *tetrapéptido*, y así sucesivamente. El producto final, que es la molécula de proteína, es un *polipéptido*, que puede verse como un polímero de aminoácidos.

Una unidad de aminoácido de una cadena polipeptídica se conoce como *residuo*. Una cadena polipeptídica comúnmente contiene 100 o más residuos de aminoácidos. La secuencia de aminoácidos de una cadena polipeptídica se escribe, por convención, de izquierda a derecha, comenzando con el residuo amino terminal y terminando con el residuo carboxilo terminal. Considere un dipéptido formado por glicina y alanina. En la figura 25.8 se aprecia que la alanilglicina y la glicilalanina son moléculas distintas. Con 20 distintos aminoácidos para elegir, es posible generar 20^2, o 400 dipéptidos distintos. ¡Aun para una proteína muy pequeña como la insulina, que contiene sólo 50 residuos de aminoácidos, el número de estructuras químicas distintas posibles es del orden de 20^{50} o 10^{65}! Éste es un número increíblemente grande si se considera que el número total de átomos de nuestra galaxia es de aproximadamente 10^{68}. Con tantas posibilidades para la síntesis de proteínas, es asombroso que generación tras generación de células puedan producir proteínas idénticas para llevar a cabo funciones fisiológicas específicas.

Estructura de las proteínas

El tipo y el número de aminoácidos en una proteína dada, junto con la secuencia u orden en el que éstos se alinean, determinan la estructura de la proteína. En la década de 1930, Linus Pauling y sus colaboradores investigaron de manera sistemática la estructura de las

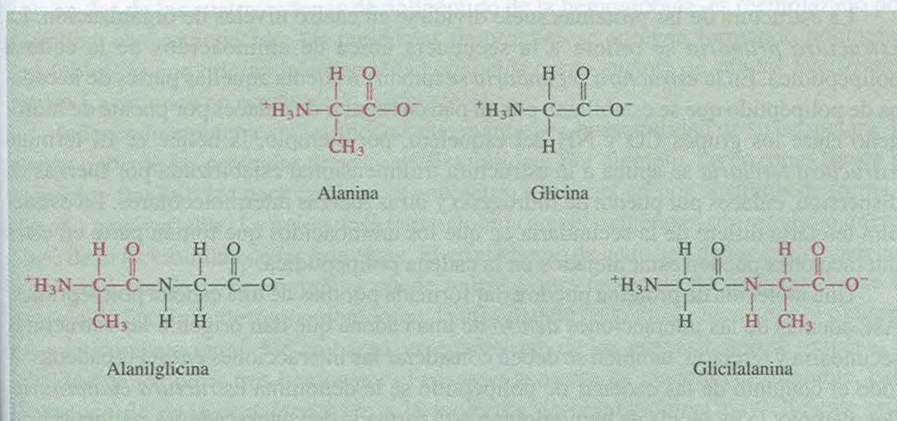


FIGURA 25.8 *Formación de dos dipéptidos a partir de dos distintos aminoácidos. La alanilglicina difiere de la glicilalanina en que sus grupos amino y metilo están enlazados al mismo átomo de carbono.*

```
 H  O     H  O     H  O     H  O
 |  ‖     |  ‖     |  ‖     |  ‖
—C—C—N—C—C—N—C—C—N—C—C—N—
 |     |  |     |  |     |  |     |
 R     H  R     H  R     H  H     H
```

FIGURA 25.10 *Una cadena polipeptídica. Observe las unidades repetidas del grupo amida. El símbolo R representa parte de la estructura característica de cada aminoácido. Para la glicina, R es simplemente un átomo de H.*

FIGURA 25.9 *El grupo amida plano en una proteína. La rotación alrededor del enlace peptídico del grupo amida está impedida por su carácter de doble enlace. Los átomos en color negro representan al carbono; en púrpura al nitrógeno, en rojo al oxígeno, en verde al grupo R y en gris al hidrógeno.*

proteínas. En primer lugar, estudiaron la geometría del grupo básico repetido, es decir, el grupo amida, que se representa mediante las siguientes estructuras de resonancia:

```
  :Ö:             :Ö:⁻
   ‖               |
 —C—N̈—   ⟷   —C=N⁺—
     |              |
     H              H
```

Dado que es más difícil (es decir, se necesitaría más energía) doblar un enlace doble que uno sencillo, los cuatro átomos del grupo amida quedan fijos en el mismo plano (figura 25.9). En la figura 25.10 se ilustra el grupo amido repetido en una cadena de polipéptido.

Tomando como base los modelos y los datos de difracción de rayos X, Pauling dedujo que para las moléculas de proteína existen dos estructuras comunes, la llamada *hélice* α y la lámina *plegada* β. En la figura 25.11 se observa la estructura α helicoidal de una cadena de polipéptido. La hélice se estabiliza por enlaces de hidrógeno *intramoleculares* entre los grupos NH y CO de la cadena principal, dando origen a una estructura global con forma de barra. El grupo CO de cada aminoácido está unido por enlaces por puente de hidrógeno al grupo NH del aminoácido que está situado a cuatro residuos en la secuencia. En esta forma, todos los grupos CO y NH de la cadena principal toman parte en los enlaces por puente de hidrógeno. Los estudios de rayos X muestran que la estructura de varias proteínas, entre las que se cuentan la mioglobina y la hemoglobina, es principalmente α helicoidal.

La estructura β plegada es muy distinta a la de la hélice α, ya que es como una lámina, más que una barra. La cadena de polipéptido está casi extendida, y cada cadena forma muchos enlaces por puente de hidrógeno *intermoleculares* con cadenas vecinas. La figura 25.12 muestra los dos tipos diferentes de estructuras β plegadas, denominadas *paralelas* y *antiparalelas*. Las moléculas de la seda poseen estructura β. Como sus cadenas de polipéptido ya están extendidas, la seda carece de elasticidad y extensibilidad, pero es bastante fuerte por la gran cantidad de enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares.

La estructura de las proteínas suele dividirse en cuatro niveles de organización. La *estructura primaria* se refiere a la secuencia única de aminoácidos de la cadena polipeptídica. En la *estructura secundaria* se toman en cuenta aquellas partes de la cadena de polipéptido que se estabilizan por un patrón regular de enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos CO y NH del esqueleto, por ejemplo, la hélice α. El término *estructura terciaria* se aplica a la estructura tridimensional estabilizada por fuerzas de dispersión, enlaces por puente de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares. La estructura terciaria difiere de la secundaria en que los aminoácidos que toman parte en estas interacciones pueden estar alejados en la cadena polipeptídica.

FIGURA 25.11 *La estructura α-helicoidal de una cadena de polipéptido. La estructura se estabiliza por enlaces de hidrógeno intramoleculares, que se muestran con líneas de puntos. Para los códigos de color, véase la figura 25.9.*

Una molécula de proteína puede estar formada por más de una cadena polipeptídica. Así, además de las interacciones *dentro* de una cadena que dan origen a las estructuras secundaria y terciaria, también se deben considerar las interacciones *entre* las cadenas. A todo el conjunto de las cadenas de polipéptido se le denomina *estructura cuaternaria*. Por ejemplo, la molécula de hemoglobina está formada de cuatro cadenas polipeptídicas

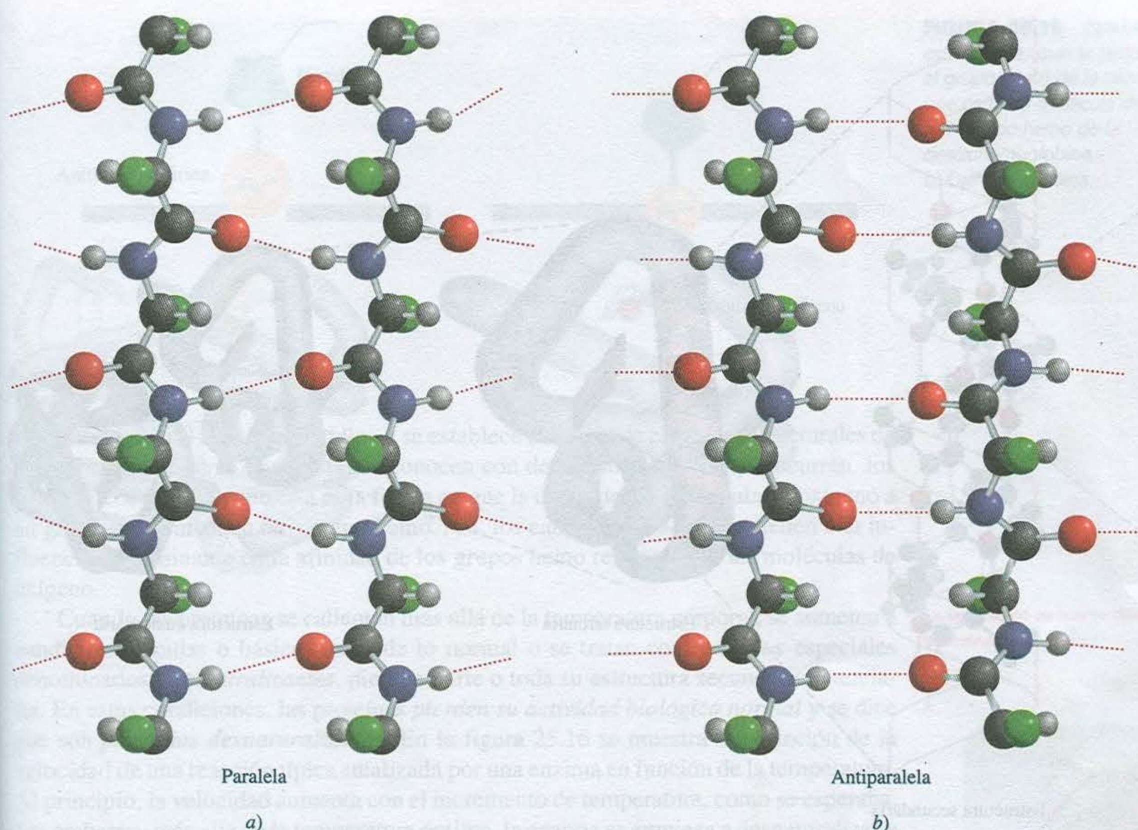


FIGURA 25.12 *Enlaces de hidrógeno en a) una lámina plegada β paralela, en la que todas las cadenas de polipéptido se orientan en la misma dirección, y b) una lámina plegada β antiparalela, donde las cadenas de polipéptido adyacentes corren en sentido opuesto. Para los códigos de color, véase la figura 25.9.*

separadas, o *subunidades*, que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals y fuerzas iónicas (figura 25.13).

El trabajo de Pauling fue un gran triunfo en la química de proteínas. Por primera vez mostró cómo predecir de manera sencilla la estructura de una proteína a partir del conocimiento de la geometría de sus unidades fundamentales constitutivas: los aminoácidos. Sin embargo, las estructuras de muchas proteínas no corresponden a la estructura α helicoidal o a la estructura de lámina β. Los químicos ahora saben que las estructuras tridimensionales de estos biopolímeros se estabilizan por varios tipos de fuerzas intermoleculares, además de los enlaces de hidrógeno (figura 25.14).

El fino balance entre las distintas interacciones se puede apreciar con el siguiente ejemplo. Cuando el ácido glutámico, uno de los residuos de aminoácidos que se encuentran en dos de las cuatro cadenas de polipéptido de la hemoglobina, es reemplazado por la valina, otro aminoácido, las moléculas de proteína se agregan formando polímeros insolubles, lo que origina la enfermedad conocida como anemia de células falciformes (véase La química en acción de la página 994).

Independientemente de las fuerzas que mantienen la estabilidad de su estructura, la mayor parte de las proteínas tiene cierta flexibilidad. Por ejemplo, las enzimas tienen la suficiente flexibilidad para cambiar su geometría e interactuar con sustratos de forma y tamaño muy variable. La unión de la hemoglobina con el oxígeno es otro ejemplo interesante de la flexibilidad de las proteínas. El grupo hemo de cada una de las cuatro cadenas polipeptídicas de la hemoglobina puede unirse a una molécula de oxígeno (véase la sección 22.7). En la desoxihemoglobina, la afinidad de cada grupo hemo por el oxígeno es prácticamente igual. Sin embargo, en cuanto uno de los grupos hemo se oxigena, la afinidad de los otros tres hemos por el oxígeno aumenta de manera considerable. Este fenómeno de *cooperatividad* hace a la molécula de hemoglobina muy eficiente para

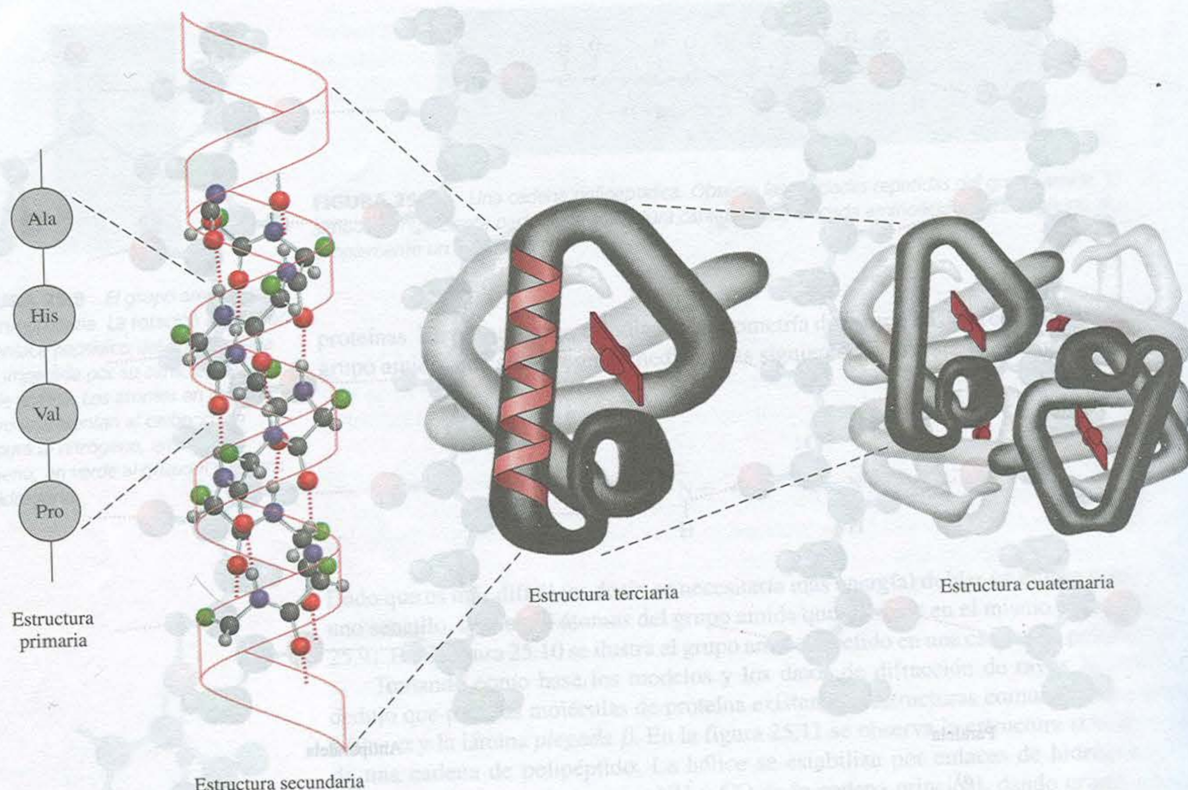


FIGURA 25.13 *Estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de la molécula de hemoglobina.*

captar oxígeno en los pulmones. De igual forma, una vez que la molécula de hemoglobina oxigenada por completo libera una molécula de oxígeno (a la mioglobina de los tejidos), las otras tres moléculas de oxígeno se disocian con mayor facilidad. La naturaleza cooperativa de la unión es tal que la información de la presencia (o ausencia) de moléculas de oxígeno se transmite de una subunidad a otra a lo largo de las cadenas de polipéptido, lo cual es posible por la flexibilidad de la estructura tridimensional (figura 25.15). Se cree que el ion Fe^{2+} tiene un radio muy grande para caber en el anillo de porfirina de la desoxihemoglobina. Sin embargo, cuando el O_2 se une al ion Fe^{2+}, éste se encoge para poder caber en el plano del anillo. Cuando el ion se desliza en el anillo de porfirina,

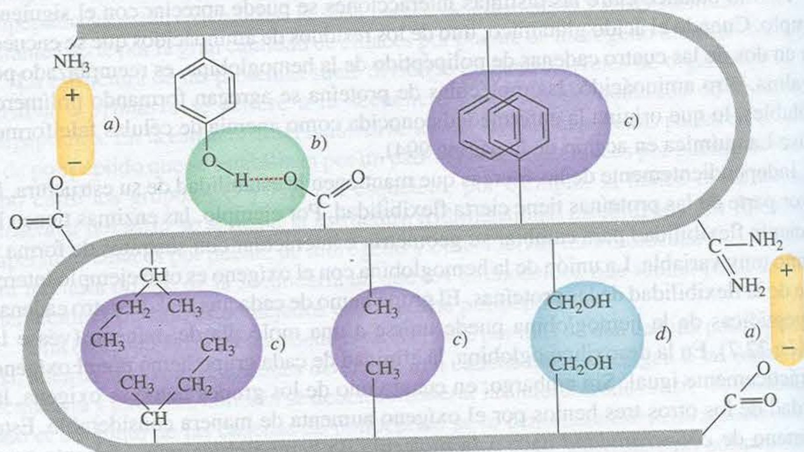


FIGURA 25.14 *Fuerzas intermoleculares en una molécula de proteína: a) fuerzas iónicas, b) enlaces por puente de hidrógeno, c) fuerzas de dispersión y d) fuerzas dipolo-dipolo.*

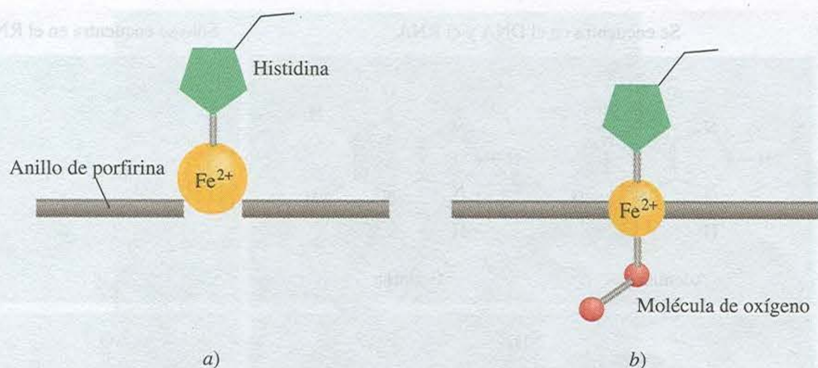


FIGURA 25.15 *Cambios estructurales que se presentan cuando el grupo hemo de la hemoglobina se une con una molécula de oxígeno. a) El grupo hemo de la desoxihemoglobina, b) Oxihemoglobina.*

arrastra consigo el anillo de histidina y se establece una serie de cambios estructurales de una subunidad a otra. Aunque no se conocen con detalle los cambios que ocurren, los bioquímicos suponen que ésta es la forma en que la unión de una molécula de oxígeno a un grupo hemo afecta a otro grupo hemo. Así, los cambios estructurales tienen una influencia determinante en la afinidad de los grupos hemo restantes por las moléculas de oxígeno.

Cuando las proteínas se calientan más allá de la temperatura corporal, se someten a condiciones ácidas o básicas fuera de lo normal o se tratan con reactivos especiales denominados *desnaturalizantes*, pierden parte o toda su estructura secundaria o terciaria. En estas condiciones, las proteínas *pierden su actividad biológica normal* y se dice que son ***proteínas desnaturalizadas***. En la figura 25.16 se muestra la variación de la velocidad de una reacción típica catalizada por una enzima en función de la temperatura. Al principio, la velocidad aumenta con el incremento de temperatura, como se esperaba. Sin embargo, más allá de la temperatura óptima, la enzima se empieza a desnaturalizar y la velocidad de reacción cae rápidamente. Si la proteína se desnaturaliza en condiciones leves, puede recuperar su estructura original al quitar el agente desnaturalizante o al restablecer la temperatura normal. A este proceso se le denomina *desnaturalización reversible*.

La cocción de un huevo desnaturaliza las proteínas de la clara.

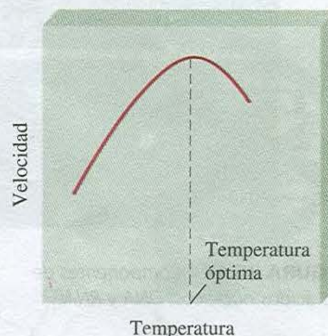


FIGURA 25.16 *Dependencia de la velocidad de una reacción catalizada por una enzima frente a la temperatura. Por encima de la temperatura óptima, la velocidad disminuye como consecuencia de la desnaturalización de la enzima.*

25.4 Ácidos nucleicos

Los ***ácidos nucleicos*** *son polímeros de masa molar elevada cuya función es esencial en la síntesis de proteínas*. El ***ácido desoxirribonucleico (DNA)*** y el ***ácido ribonucleico (RNA)*** son los *dos tipos de ácido nucleico*. Las moléculas de DNA se encuentran entre las moléculas más grandes que se conocen; su masa molar puede ser de hasta diez mil millones de gramos. Por otra parte, las moléculas de RNA varían mucho en tamaño, y algunas tienen una masa molar de aproximadamente 25 000 g. Comparados con las proteínas que están formadas por 20 distintos aminoácidos, los ácidos nucleicos tienen una composición bastante simple. Una molécula de DNA o RNA contiene tan sólo cuatro tipos de unidades fundamentales: purinas, pirimidinas, azúcares de furanosa y grupos fosfato (figura 25.17). Cada purina o pirimidina es una *base*.

Si las moléculas de DNA de todas las células de un ser humano fueran estiradas y unidas por los extremos, su longitud podría llegar a ser aproximadamente de 100 veces la distancia que existe entre la Tierra y el Sol.

En la década de 1940, Erwin Chargaff[6] estudió las moléculas de DNA obtenido de distintas fuentes y observó algunas regularidades. Estos hallazgos, que ahora se conocen como *reglas de Chargaff*, describen estos patrones:

1. La cantidad de adenina (una purina) es igual a la de la timina (una pirimidina), es decir, A = T, o A/T = 1.

[6] Erwin Chargaff (1905-). Bioquímico estadounidense. Chargaff fue el primero en demostrar que las distintas especies biológicas contienen distinas moléculas de DNA.

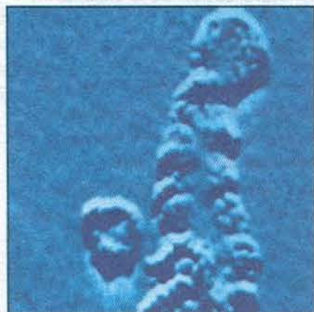
	Sólo se encuentra en el DNA	Se encuentra en el DNA y el RNA	Sólo se encuentra en el RNA
Purinas		Adenina, Guanina	
Pirimidinas	Trimina	Citosina	Uracilo
Azúcares	Desoxirribosa		Ribosa
Fosfato		Fosfato	

FIGURA 25.17 *Componentes de los ácidos nucleicos: DNA y RNA.*

2. La cantidad de citosina (una pirimidina) es igual a la de guanina (una purina), es decir, C = G, o C/G = 1.
3. El número total de bases de purina es igual al de las bases de pirimidina, es decir, A + G = C + T.

Con el análisis químico y la información obtenida de los patrones de difracción de rayos X, James Watson[7] y Francis Crick[8] propusieron la estructura doble helicoidal de la molécula de DNA en 1953. Watson y Crick determinaron que la molécula de DNA tiene dos hebras helicoidales. Cada hebra está formada por ***nucleótidos***, que *constan de una base, una desoxirribosa y un grupo fosfato* (figura 25.18).

La característica fundamental de la estructura doble helicoidal del DNA es la formación de enlaces de hidrógeno entre las bases de las dos hebras de cada molécula. Aunque se pueden formar enlaces de hidrógeno entre dos bases cualesquiera, denominadas *pares de bases*, Watson y Crick dedujeron que el acoplamiento más favorable debía darse entre la adenina y la timina y entre la citosina y la guanina (figura 25.19). Este esquema es



Micrografía electrónica de una molécula de DNA. La estructura doble helicoidal es evidente.

[7] James Dewey Watson (1928-). Biólogo estadounidense. Watson compartió el premio Nobel de Fisiología y Medicina en 1962 con Crick y Maurice Wilkins por su trabajo en la estructura del DNA, al que muchos consideran el descubrimiento más significativo en la biología en el siglo XX.

[8] Francis Harry Compton Crick (1916-). Biólogo británico. Crick se inició como físico, pero se interesó en la biología después de leer el libro *What Is Life?* de Erwin Schrödinger (véase el capítulo 7). Además de dilucidar la estructura del DNA, por lo cual compartió el premio Nobel de Fisiología y Medicina en 1962, Crick hizo muchas contribuciones importantes a la biología molecular.

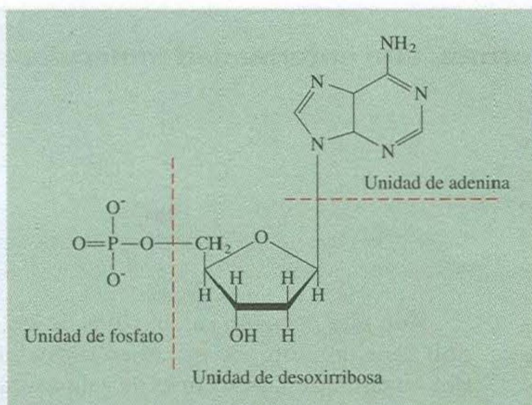


FIGURA 25.18 *Estructura de un nucleótido, una de las unidades repetidas del DNA.*

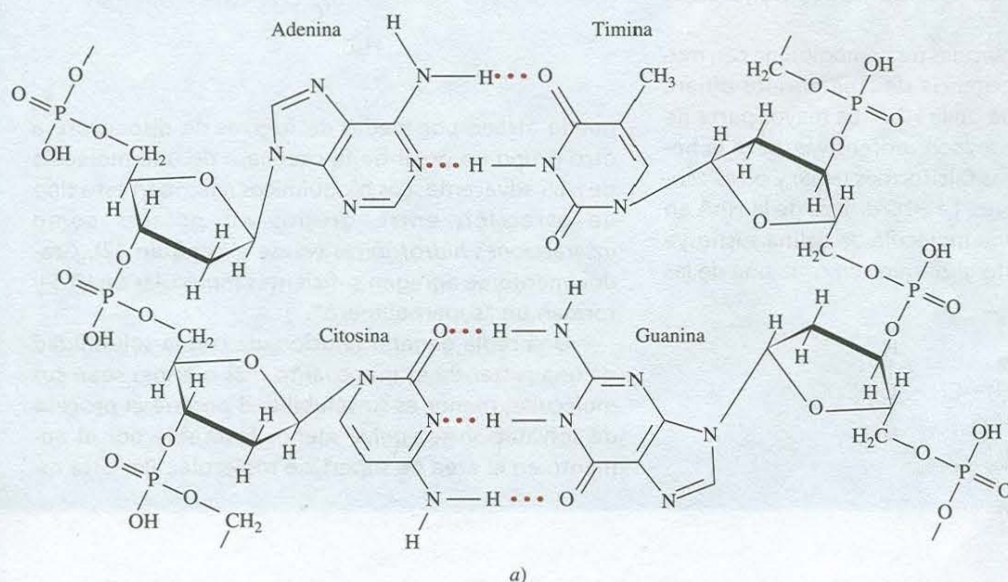




FIGURA 25.19 *a) Pares de bases formados por adenina y timina y por citosina y guanina. b) Las dos hebras de una molécula de DNA se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno (y por otras fuerzas intermoleculares) entre los pares de bases de A-T y C-G.*

congruente con las reglas de Chargaff, porque cada base de purina está enlazada por puentes de hidrógeno con una base de pirimidina, y viceversa (A + G = C + T). Otras fuerzas de atracción, como las interacciones dipolo-dipolo y las fuerzas de van der Waals entre los pares de bases, también ayudan a estabilizar la doble hélice.

La estructura del RNA difiere de la del DNA en varios aspectos. En primer lugar, las cuatro bases que se encuentran en las moléculas de RNA son adenina, citosina, guanina y uracilo, como se ilustra en la figura 25.17. En segundo lugar, el azúcar del RNA es ribosa en lugar de 2-desoxirribosa del DNA. En tercer lugar, el análisis químico muestra que la composición del RNA no sigue las reglas de Chargaff, es decir, la proporción de purina a pirimidina no es igual a 1 como en el caso del DNA. Ésta y otras diferencias descartan una estructura de doble hélice,[9] y de hecho, la molécula de RNA existe como

En los años 1980, los químicos descubrieron que ciertos tipos de RNA pueden actuar como enzimas.

[9] *N. de las T.*: Cabe aclarar que las moléculas de RNA pueden ser de cadena sencilla o doble. Aunque el RNA no puede formar la doble hélice de tipo B-DNA, puede adoptar una estructura doble helicoidal modificada similar al A-DNA.

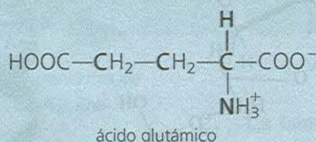
La química en acción

La anemia de células falciformes: una enfermedad molecular

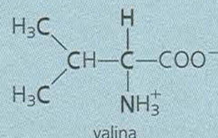
La anemia de células falciformes es una enfermedad hereditaria en la que los glóbulos rojos adoptan una forma anormal que restringe el flujo sanguíneo a los órganos vitales del cuerpo humano. Los síntomas son edema y dolor agudo, y en muchos casos se reduce la expectativa de vida. Hasta ahora no existe un remedio para esta enfermedad, aunque se sabe que los síntomas son causados por un defecto en la hemoglobina, la proteína que acarrea el oxígeno en los glóbulos rojos.

La molécula de hemoglobina es una proteína grande, con una masa molar de unos 65 000 daltons. La hemoglobina humana normal (HbA) se compone de dos cadenas α constituidas por 141 aminoácidos cada una, y dos cadenas β formadas por 146 aminoácidos cada una. Estas cuatro cadenas de polipéptido o subunidades, se mantienen unidas por fuerzas iónicas y de van der Waals.

Existen muchas moléculas de hemoglobina con mutaciones, esto es, su secuencia de aminoácidos difiere un poco de la secuencia de la HbA. La mayor parte de estas moléculas mutantes son inofensivas, pero la hemoglobina de las células falciformes (HbS) y otras causan enfermedades graves. La HbS difiere de la HbA en un solo aminoácido: una molécula de valina sustituye a una molécula de ácido glutámico en cada una de las cadenas β:

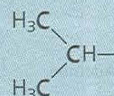


ácido glutámico



valina

Aun este pequeño cambio (dos de 292 aminoácidos) tiene un profundo efecto en la estabilidad de la HbS en disolución. Los grupos de valina están situados en los extremos externos de la molécula y forman una protuberancia en forma de "llave" en cada una de las dos cadenas β. La porción no polar de la valina



puede atraer, por medio de fuerzas de dispersión, a otro grupo no polar de la cadena α de una molécula de HbS adyacente. Los bioquímicos describen este tipo de atracción entre grupos no polares como *interacciones hidrofóbicas* (véase el capítulo 12). Gradualmente, se agregan suficientes moléculas de HbS y forman un "superpolímero".

Una regla general relacionada con la solubilidad de una sustancia es que cuanto más grandes sean sus moléculas, menor es su solubilidad porque el proceso de solvatación se vuelve menos favorable por el aumento en el área de superficie molecular. Por esta ra-

una sola cadena de polinucleótido. Existen tres tipos de moléculas de RNA: RNA mensajero (*m*RNA), RNA ribosómico (*r*RNA) y RNA de transferencia (*t*RNA). Estos RNAs tienen nucleótidos semejantes pero difieren entre sí en su masa molar, estructura global y funciones biológicas.

Las moléculas de DNA y RNA dirigen la síntesis de proteínas en la célula, un tema que está fuera del propósito de este libro. Este proceso se puede revisar en los textos de introducción a la bioquímica y a la biología molecular.

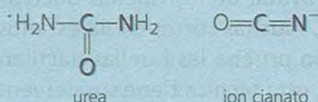
En la sección de La química en acción de la página 996 se describe una técnica desarrollada recientemente para investigar los homicidios, y que se basa en nuestro conocimiento de la secuencia del DNA.

Resumen de hechos y conceptos

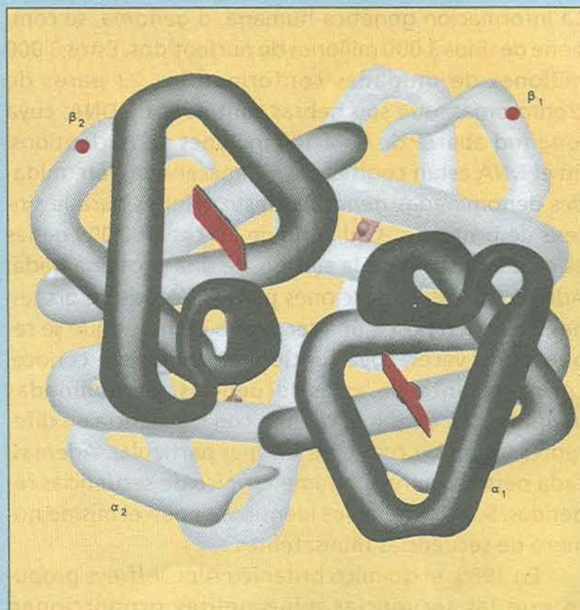
1. Los polímeros son moléculas grandes formadas de pequeñas unidades repetidas denominadas monómeros.
2. Las proteínas, los ácidos nucleicos, la celulosa y el caucho son polímeros naturales. El nylon, el dacrón y la lucita son ejemplos de polímeros sintéticos.
3. Los polímeros orgánicos se pueden sintetizar a través de reacciones de adición o reacciones de condensación.

zón, muchas proteínas son poco solubles en agua. Por consiguiente, los conglomerados de moléculas de HbS precipitan en disolución. Este precipitado ocasiona que los glóbulos rojos normales, que tienen forma de disco, adopten una forma de media luna o de hoz (véase la figura de la página 262). Estas células deformadas taponan los pequeños capilares y restringen el flujo sanguíneo a los órganos del cuerpo. La disminución en el flujo sanguíneo es la causa de los síntomas de la anemia de células falciformes. Linus Pauling hizo algunas de las primeras investigaciones químicas importantes sobre el origen de esta enfermedad y definió a este tipo de anemia como una enfermedad molecular, ya que la acción destructiva sucede a nivel molecular y la enfermedad se debe, de hecho, a un defecto molecular.

Algunas sustancias, como la urea y el ion cianato,



pueden romper las interacciones hidrofóbicas entre las moléculas de HbS y se han empleado con cierto éxito para invertir la "deformación" de los glóbulos rojos. Este tratamiento puede aliviar el dolor y el sufrimiento de los pacientes con anemia de células falciformes, pero no evita que el cuerpo produzca más HbS. Para curar este padecimiento, los científicos deben encontrar la forma de alterar la maquinaria genética que dirige la producción de HbS.



Estructura global de la hemoglobina. Cada molécula de esta proteína contiene dos cadenas α y dos cadenas β. Cada una de las cuatro cadenas tiene una estructura similar a la de una molécula de mioglobina, y cada una contiene además un grupo hemo que une oxígeno. En la hemoglobina de las células falciformes, las regiones defectuosas (los residuos de valina) están situadas cerca de los extremos de las cadenas β, que se indican con los puntos.

4. Los estereoisómeros de un polímero formado de monómeros asimétricos tienen propiedades distintas, dependiendo de cómo se unan las unidades iniciales.
5. Los cauchos sintéticos incluyen al policloropreno y al caucho de estireno-butadieno, el cual es un copolímero de estireno y butadieno.
6. La estructura de las proteínas determina su función y propiedades. Los enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares determinan, en mayor grado, la estructura de las proteínas.
7. La estructura primaria de una proteína es su secuencia de aminoácidos. La estructura secundaria es la forma definida por los enlaces de hidrógeno que unen a los grupos CO y NH del esqueleto de aminoácidos. Las estructuras terciaria y cuaternaria son los arreglos plegados tridimensionales de las proteínas que se estabilizan por enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares.
8. Los ácidos nucleicos —el DNA y el RNA— son polímeros de masa molar elevada que contienen las instrucciones genéticas para la síntesis de proteínas en las células. Los nucleótidos son las unidades fundamentales de DNA y RNA. Cada uno de los nucleótidos de DNA contiene una base de purina o de pirimidina, una molécula de desoxirribosa y un grupo fosfato. Los nucleótidos de RNA son semejantes, pero contienen distintas bases y contienen ribosa en vez de desoxirribosa.

La química en acción

Las huellas digitales del DNA

La información genética humana, o *genoma*, se compone de unos 3 000 millones de nucleótidos. Estos 3 000 millones de unidades conforman los 23 pares de cromosomas, que son hebras continuas de DNA, cuya longitud abarca de 50 a 500 millones de nucleótidos. En el DNA están codificadas y almacenadas, en unidades denominadas *genes*, las instrucciones para la síntesis de proteínas. Cada uno de los casi 100 000 genes es el responsable de la síntesis de una proteína dada. Además de las instrucciones para la síntesis de proteínas, cada gen posee una secuencia de bases que se repite varias veces, cuya función no siempre se conoce. Lo interesante de estas secuencias, denominadas *minisatélites*, es que se repiten con frecuencia en diferentes lugares, no sólo en un gen particular. Además, cada persona tiene un número único de secuencias repetidas. Sólo los gemelos idénticos tienen el mismo número de secuencias minisatélites.

En 1985, el químico británico Alec Jeffreys propuso que las secuencias minisatélites proporcionan una forma de identificación, muy parecida a las huellas dactilares. Desde entonces, las *huellas digitales del DNA* han ganado importancia para las agencias jurídicas como una forma de identificar a presuntos homicidas.

Para hacer una huella dactilar de DNA, un químico necesita una muestra de cualquier tejido, como sangre o semen; incluso el cabello y la saliva contienen DNA. Éste se extrae del núcleo de la célula y se corta en fragmentos por medio de enzimas de restricción. Estos fragmentos, que están cargados negativamente, se separan por un campo eléctrico en gel. Los fragmentos más pequeños migran más rápido que los mayores, de manera que pueden separarse en bandas. Las bandas de fragmentos de DNA se transfieren del gel a una membrana plástica y en esta forma se fija su posición. Después se agrega una sonda de DNA, es decir, un fragmento (de una hebra) de DNA que se ha marcado con un compuesto radiactivo. La sonda se une a los fragmentos que tienen una secuencia complementaria de DNA. La membrana plástica se cubre con una película sensible a rayos X y, al exponer la película, aparecen bandas en las posiciones que corresponden a los fragmentos que reconocen a la sonda. Para obtener un perfil que sea único para un individuo, es preciso emplear cuatro sondas distintas. Se ha calculado que la probabilidad de encontrar patrones idénticos en el DNA de dos personas elegidas al azar es del orden de 1 en 10 000 millones.

En 1987, se registró el primer caso en Estados Unidos en el que se logró consignar por homicidio a una persona con ayuda de las huellas dactilares de DNA. Actualmente, muchas cortes en 38 estados de ese país admiten como prueba las huellas dactilares del DNA. Por supuesto, esta técnica tiene sus desventajas. En primer lugar, varios factores externos pueden influir en la aparición de las bandas, como la concentración de DNA, la velocidad con la que migran los fragmentos en el campo eléctrico y la contaminación, lo que hace dudar de la confiabilidad del perfil de DNA. En segundo lugar, estudios recientes han demostrado que la probabilidad de que dos personas tengan las mismas huellas digitales de DNA es mucho mayor de la que se había calculado. Esto es particularmente cierto en personas de ciertos grupos étnicos. No obstante, con modificaciones y refinamiento de esta técnica, no hay duda de que las huellas digitales de DNA serán una herramienta jurídica indispensable.

Palabras clave

Ácido desoxirribonucleico (DNA), p. 991
Ácido nucleico, p. 991
Ácido ribonucleico (RNA), p. 991
Aminoácido, p. 984
Copolímero, p. 982
Homopolímero, p. 979
Monómero, p. 978
Nucleótido, p. 992
Polímero, p. 978
Proteína desnaturalizada, p. 991

Preguntas y problemas

Polímeros orgánicos sintéticos

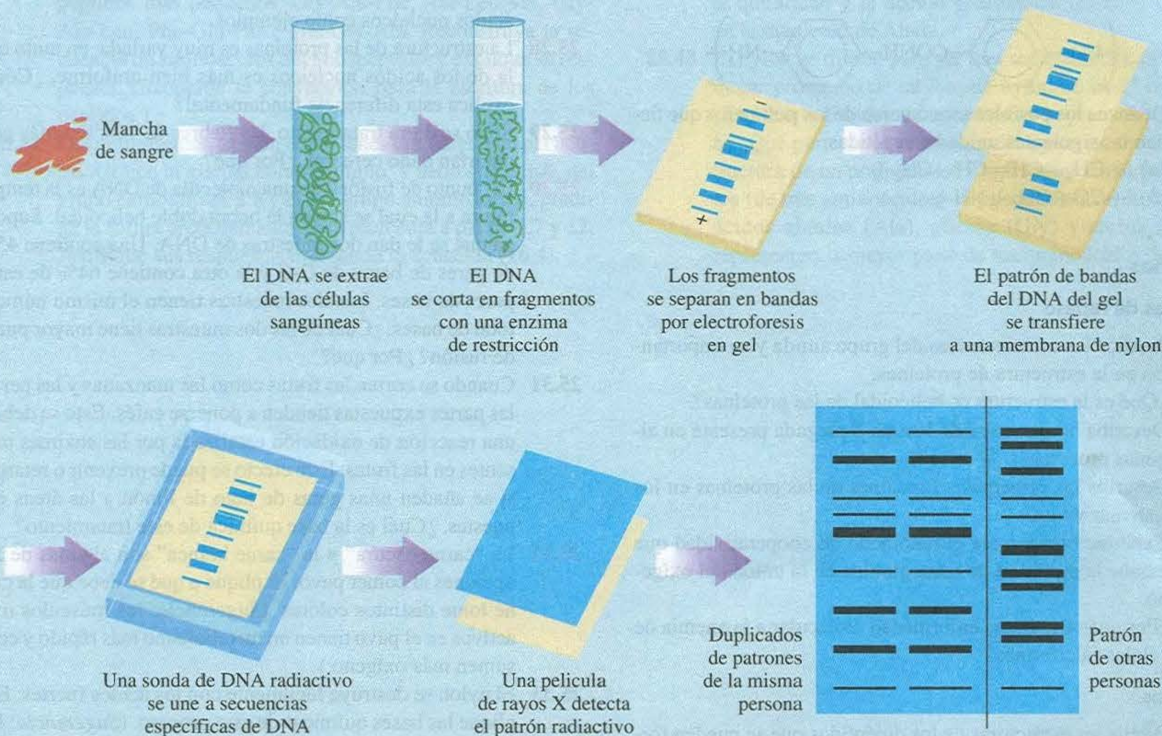
Preguntas de repaso

25.1 Defina los términos siguientes: monómero, polímero, homopolímero, copolímero.

25.2 Mencione 10 objetos que contengan polímeros orgánicos sintéticos.

25.3 Calcule la masa molar de una cierta muestra de polietileno, $\text{+}CH_2\text{—}CH_2\text{+}_n$, donde $n = 4\,600$.

25.4 Describa los dos mecanismos principales para la síntesis de polímeros orgánicos.



Procedimiento para la obtención de las huellas digitales de DNA. La película revelada muestra las huellas digitales de DNA, que se comparan con patrones de sujetos conocidos.

25.5 ¿Qué son los catalizadores de Natta-Ziegler? ¿Cuál es su función en la síntesis de polímeros?

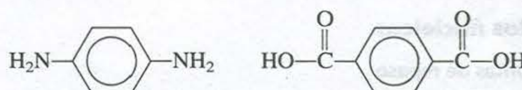
25.6 En el capítulo 12 se estudiaron algunas de las propiedades coligativas de las disoluciones. ¿Cuál de estas propiedades es adecuada para determinar la masa molar de un polímero? ¿Por qué?

Problemas

25.7 El teflón se forma por una reacción de adición de radical en la que participa el monómero tetrafluoretileno. Muestre el mecanismo de esta reacción.

25.8 El cloruro de vinilo, $H_2C{=}CHCl$, experimenta copolimerización con el 1,1-dicloroetileno, $H_2C{=}CCl_2$, y se forma un polímero conocido comercialmente como *Sarán*. Dibuje la estructura del polímero indicando las unidades repetidas del monómero.

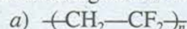
25.9 El *Kevlar* es un copolímero utilizado en los chalecos a prueba de balas. Se forma por la reacción de condensación entre los siguientes monómeros:

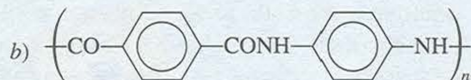


Dibuje una parte de la cadena del polímero que muestre varias de las unidades del monómero. Escriba la ecuación global de la reacción de condensación.

25.10 Describa la formación del poliestireno.

25.11 Deduzca los posibles monómeros de los polímeros que tienen las siguientes unidades repetidas:

a) 

b) 

25.12 Deduzca los posibles monómeros de los polímeros que tienen las siguientes unidades repetidas:

a) 

b) 

Proteínas

Preguntas de repaso

25.13 Analice las características del grupo amida y su importancia en la estructura de proteínas.

25.14 ¿Qué es la estructura α-helicoidal de las proteínas?

25.15 Describa la estructura de lámina β plegada presente en algunas proteínas.

25.16 Describa las principales funciones de las proteínas en los sistemas vivos.

25.17 Explique brevemente el fenómeno de cooperatividad que exhibe la molécula de hemoglobina en la unión del oxígeno.

25.18 ¿Por qué se le llama enfermedad molecular a la anemia de células falciformes?

Problemas

25.19 Dibuje las estructuras de los dipéptidos que se pueden formar por la reacción entre los aminoácidos glicina y alanina.

25.20 Dibuje las estructuras de los dipéptidos que se pueden formar por la reacción entre los aminoácidos glicina y lisina.

25.21 El aminoácido glicina se puede condensar para formar un polímero llamado poliglicina. Dibuje la unidad del monómero repetido.

25.22 Los siguientes datos corresponden a la velocidad de formación del producto de una reacción catalizada por una enzima.

Temperatura (°C)	Velocidad de formación de productos (*M*/s)
10	0.0025
20	0.0048
30	0.0090
35	0.0086
45	0.0012

Explique la dependencia de la velocidad respecto de la temperatura (no es necesario hacer cálculos).

Ácidos nucleicos

Preguntas de repaso

25.23 Describa la estructura de un nucleótido.

25.24 ¿Cuál es la diferencia entre la ribosa y la desoxirribosa?

25.25 ¿Cuáles son las reglas de Chargaff?

25.26 Describa la importancia de los enlaces de hidrógeno en la estabilización de la estructura doble helicoidal del DNA.

Problemas adicionales

25.27 Analice la importancia de los enlaces por puente de hidrógeno en los sistemas biológicos. Utilice las proteínas y los ácidos nucleicos como ejemplos.

25.28 La estructura de las proteínas es muy variada, en tanto que la de los ácidos nucleicos es más bien uniforme. ¿Cómo explica esta diferencia fundamental?

25.29 Si no se diera tratamiento, las fiebres de 104°F o más producirían daño cerebral. ¿Por qué?

25.30 El "punto de fusión" de una molécula de DNA es la temperatura a la cual se separa la hebra doble helicoidal. Suponga que se le dan dos muestras de DNA. Una contiene 45% de pares de bases de C-G y la otra contiene 64% de estos pares de bases. Las dos muestras tienen el mismo número total de bases. ¿Cuál de las dos muestras tiene mayor punto de fusión? ¿Por qué?

25.31 Cuando se cortan las frutas como las manzanas y las peras, las partes expuestas tienden a ponerse cafés. Esto se debe a una reacción de oxidación catalizada por las enzimas presentes en las frutas. Este efecto se puede prevenir o retardar si se añaden unas gotas de jugo de limón a las áreas expuestas. ¿Cuál es la base química de este tratamiento?

25.32 La "carne oscura" y la "carne blanca" son algunas de las opciones al comer pavo. Explique a qué se debe que la carne tome distintos colores. (*Sugerencia*: los músculos más activos en el pavo tienen un metabolismo más rápido y consumen más oxígeno.)

25.33 El nylon se destruye fácilmente con los ácidos fuertes. Explique las bases químicas de este proceso. (*Sugerencia*: los productos son los materiales iniciales de la reacción de polimerización.)

25.34 A pesar de lo que haya leído en las novelas de ciencia ficción o visto en las películas de horror, es prácticamente improbable que los insectos puedan crecer hasta alcanzar el tamaño de un ser humano. ¿Por qué? (*Sugerencia*: los insectos no tienen moléculas de hemoglobina en su sangre.)

25.35 ¿Cuántos tripéptidos distintos se pueden formar con la lisina y la alanina?

25.36 El análisis químico muestra que la hemoglobina contiene 0.34% de Fe en masa. ¿Cuál es la mínima masa molar posible de la hemoglobina? La masa molar real de la hemoglobina es cuatro veces ese valor mínimo. ¿Qué conclusión se obtiene de estos datos?

25.37 El plegamiento de una cadena de polipéptido depende no sólo de su secuencia de aminoácidos, sino también de la naturaleza del disolvente. Analice los tipos de interacciones que puede haber entre las moléculas de agua y los residuos de aminoácido de la cadena de polipéptido. ¿Qué grupos estarían expuestos al exterior de la proteína, haciendo contacto con el agua, y cuáles quedarían ocultos en el interior de la proteína?

25.38 ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares son las responsables de la agregación de las moléculas de hemoglobina que lleva a la anemia de células falciformes? (*Sugerencia*: véase La química en acción de la página 994.)

25.39 Dibuje las estructuras de los nucleótidos que contienen los siguientes componentes: *a)* desoxirribosa y citosina, *b)* ribosa y uracilo.

25.40 Cuando un nonapéptido (un péptido con nueve residuos de aminoácidos) aislado del cerebro de ratas se hidrolizó, se obtuvieron como productos identificables los siguientes péptidos más pequeños: Gly-Ala-Phe, Ala-Leu-Val, Gly-Ala-Leu, Phe-Glu-His e His-Gly-Ala. Reconstruya la secuencia de aminoácidos del nonapéptido, y explique su respuesta. (Recuerde la convención para la escritura de los péptidos.)

25.41 Los aminoácidos existen como iones dipolares a un pH neutro. Utilice la glicina como ejemplo, y dado que el pK_a del grupo carboxilo es 2.3 y el del grupo amonio es 9.6, prediga la forma predominante de la molécula a pH de 1.7 y 12. Justifique sus respuestas utilizando la ecuación (16.4).

25.42 En el cuento de Lewis Carrol *A través del espejo*, Alicia se pregunta si "la leche reflejada" al otro lado del espejo sería apta para beber. Con el conocimiento que tiene acerca de la quiralidad y la acción enzimática, comente la validez de la inquietud de Alicia.

25.43 El nylon se diseñó para ser una seda sintética. *a*) La masa molar promedio de un lote de nylon 66 es 12 000 g/mol. ¿Cuántas unidades de monómero hay en esta muestra? *b*) ¿Qué parte de la estructura del nylon es similar a la estructura de un polipéptido? *c*) ¿Cuántos tripéptidos distintos (de tres aminoácidos) se pueden formar de los aminoácidos alanina (Ala), glicina (Gly) y serina (Ser) que representen la mayor parte de los aminoácidos de la seda?



Misterio químico

Una historia que le rizará el cabello

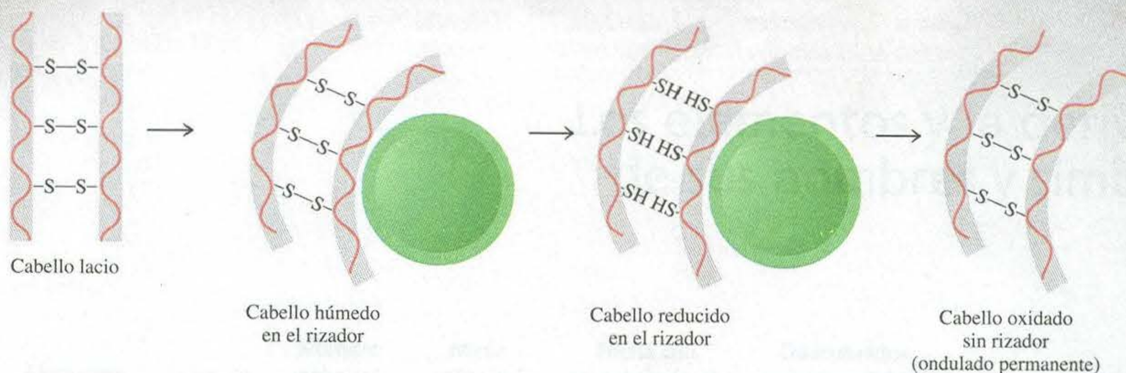
Desde la antigüedad, la gente ha experimentado con diversos métodos para cambiar el aspecto del cabello. En la actualidad, tener un ondulado permanente es un procedimiento de rutina que se puede hacer en una clínica de belleza o en casa. Transformar un cabello lacio por uno ondulado es una aplicación práctica de la desnaturalización y renaturalización de las proteínas.

El cabello contiene un tipo especial de proteínas llamadas *queratinas*, que también se encuentran en la madera, las uñas, las pezuñas y los cuernos. Los estudios de rayos X demuestran que las queratinas están formadas de hélices α enrolladas en una superhélice. Los puentes disulfuro (—S—S—) que las mantienen unidas son, en gran parte, los responsables de la forma del cabello. En la figura de la página 1001 se muestran los pasos fundamentales que llevan al proceso de ondulado permanente. En un cabello lacio, los puentes disulfuro se reducen primero a grupos sulfhidrilo (—SH)



donde las esferas rojas representan distintas moléculas de proteína unidas por enlaces disulfuro, y el tioglicolato (HS—CH_2COO^-) es el agente reductor usual. El cabello "reducido" se enrolla para darle el estilo deseado. Enseguida, se trata con un agente oxidante para volver a formar los puentes disulfuro. Como éstos ahora se forman entre distintas posiciones de las cadenas polipeptídicas, el resultado final es un nuevo peinado ondulado.

Este proceso implica desnaturalización y renaturalización de las queratinas. Aunque los puentes disulfuro se forman en posiciones distintas de las proteínas renaturalizadas, este proceso no tiene consecuencias biológicas porque las queratinas del cabello no tienen una función vital específica. La palabra "permanente" se aplica sólo al cabello tratado con los agentes oxidantes y reductores, ya que las ondas duran hasta que las queratinas vuelven a sintetizarse para reemplazarlo.



Pistas químicas

1. Describa los enlaces en un puente —S—S—.
2. ¿Cuáles son los números de oxidación del S en un puente disulfuro y en un grupo sulfhidrilo?
3. Además de los puentes disulfuro, las hélices α se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno. Con esta información, explique por qué el cabello se esponja un poco cuando está húmedo.
4. El cabello crece a una velocidad aproximada de 6 pulgadas por año. Dado que la distancia vertical para completar una vuelta de una hélice α es de 5.4 Å (1 Å = 10^{-8} cm), ¿cuántas vueltas se completan por segundo?
5. Por el año 1980, una estilista británica murió de una larga enfermedad. La autopsia mostró que la causa de su muerte fue por envenenamiento con arsénico. La policía sospechaba que su esposo le había administrado el veneno. Un año antes de su muerte, la estilista había hecho tres viajes de un mes para visitar a unos amigos que vivían en América. Explique cómo ayudaría un análisis forense para reconstruir las evidencias que incriminaban a su esposo. [*Sugerencia*: se habló del envenenamiento por arsénico en otro caso de misterio químico en el capítulo 4 (véase la página 150). Los estudios muestran que a las pocas horas de ingerir aun una pequeña dosis de 3 mg de trióxido de arsénico (As_2O_3), el veneno entra al torrente sanguíneo y queda atrapado en los folículos pilosos. Al momento de su muerte, la estilista llevaba el cabello hasta los hombros.]

Los elementos y la derivación de sus nombres y símbolos*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica†	Fecha del descubrimiento	Descubridor y nacionalidad‡	Derivación
Actinio	Ac	89	(227)	1899	A. Debierne (Fr.)	Gr. *aktis*, haz o rayo
Aluminio	Al	13	26.98	1827	F. Woehler (Al.)	Alumbre, compuesto de aluminio en el cual se descubrio; derivado del L. *alumen*, sabor astringente
Americio	Am	95	(243)	1944	A. Ghiorso (EU) R. A. James (EU) G. T. Seaborg (EU) S.G. Thompson (EU)	Las Américas
Antimonio	Sb	51	121.8	Antigüedad		L. *antimonium* (*anti*, opuesto a; *monium*, condición de aislado), llamdo así por ser una sustancia tangible (metálica) que se combina fácilmente; símbolo, L. *stibium*, marca
Argón	Ar	18	39.95	1894	Lord Raleigh (Brit.) Sir William Ramsay (Brit.)	Gr. *argos*, inactivo
Arsénico	As	33	74.92	1250	Albertus Magnus (Al.)	Gr. *aksenikon*, pigmento amarillo; L. *arsenicum*, oropimente; los griegos utilizaron alguna vez el trisulfuro de arsénico como pigmento
Astatinio	At	85	(210)	1940	D. R. Corson (EU) K. R. MacKenzie (EU) E. Segre (EU)	Gr. *astatos*, inestable
Azufre	S	16	32.07	Antigüedad		L. *sulphurium* (sánscrito, *sulvere*)
Bario	Ba	56	137.3	1808	Sir Humphry Davy (Brit.)	barita, espato pesado, derivado del Gr. barys, pesado

(Continúa)

Fuente: reimpreso con autorización de "Los elementos y la derivación de sus nombres y símbolos", G. P. Dinga, Chemistry **41** *(2), 20-22 (1968). Copyright de American Chemical Society.*

* *En la época en que se elaboró esta tabla, sólo se sabía de la existencia de 103 elementos.*

† *Las masas atómicas proporcionadas aquí corresponden a los valores de 1961 de la Comisión de Pesos Atómicos. Las masas que aparecen entre paréntesis son las de los isótopos más estables o más comunes.*

‡ *Las abreviaturas son (Ar.) árabe; (Au.) austriaco; (Hol.) holandés; (Fr.) francés; (Al.) alemán; (Brit.) británico; (Gr.) griego; (H.) húngaro; (I.) italiano; (L.) latín; (P.) polaco; (R.) ruso; (Esp.) español, (Sue.) sueco; (EU) estadounidense.*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Fecha del descubrimiento	Descubridor y nacionalidad	Derivación
Berkelio	Bk	97	(247)	1950	G. T. Seaborg (EU) S. G. Thompson (EU) A. Ghiorso (EU)	Berkeley, California
Berilio	Be	4	9.012	1828	F. Woehler (Al.) A. A. B. Bussy (Fr.)	Fr. L. *beryl*, dulce
Bismuto	Bi	83	209.0	1753	Claude Geoffroy (Fr.)	Al. *bismuth*, probablemente una distorsión de *weisse mass* (masa blanca) en la cual se encontró
Boro	B	5	10.81	1808	Sir Humphry Davy (Brit.) J. L. Gay-Lussac (Fr.) L. J. Thenard (Fr.)	El compuesto bórax, derivado del Ar. *buraq*, blanco
Bromo	Br	35	79.90	1826	A. J. Balard (Fr.)	Gr. *bromos*, hediondo
Cadmio	Cd	48	112.4	1817	Fr. Stromeyer (Al.)	Gr. *kadmia*, tierra; L. *cadmia*, calamina (porque se encontró junto con la calamina)
Calcio	Ca	20	40.08	1808	Sir humphry Davy (Brit.)	L. *calx*, cal
Californio	Cf	98	(249)	1950	G. T. Seaborg (EU) S. G. Thompson (EU) A. Ghiorso (EU) K. Street, Jr. (EU)	California
Carbono	C	6	12.01	Antigüedad		L. *carbo*, carbón
Cerio	Ce	58	140.1	1803	J. J. Berzelius (Sue) William Hisinger (Sue.) M. H. Klaproth (Al.)	Asteroide "Ceres"
Cesio	Cs	55	132.9	1860	R. Bunsen (Al.) G. R. Kirchhoff (Al.)	L. *caesium*, azul (el cesio se descubrió por sus líneas espectrales, que son azules)
Cloro	Cl	17	35.45	1774	K. W. Scheele (Sue.)	Gr. *chloros*, verde pálido
Cromo	Cr	24	52.00	1797	L. N. Vauquelin (Fr.)	Gr. *chroma*, color (porque se utiliza en pigmentos)
Cobalto	Co	27	58.93	1735	G. Brandt (Al.)	Al. *Kobold*, duende (porque el mineral del cual se obtuvo el cobalto, en lugar del metal esperado, el cobre, se atribuyó a los duendes)
Cobre	Cu	29	63.55	Antigüedad		L. *cuprum*, cobre, derivado de *cyprium*, Isla de Chipre, la principal fuente de cobre en la antigüedad
Curio	Cm	96	(247)	1944	G. T. Seaborg (EU) R. A. James (EU) A. Ghiorso (EU)	Pierre y Marie Curie
Disprosio	Dy	66	162.5	1886	Lecoq de Boisbaudran (Fr.)	Gr. *dysprositos*, difícil de obtener
Einstenio	Es	99	(254)	1952	A. Ghiorso (EU)	Albert Einstein

(Continúa)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Fecha del descubrimiento	Descubridor y nacionalidad	Derivación
Erbio	Er	68	167.3	1843	C. G. Mosander (Sue.)	Ytterby, Suecia, lugar donde se descubrieron muchas tierras raras
Escandio	Sc	21	44.96	1879	L. F. Nilson (Sue.)	Escandinavia
Estaño	Sn	50	118.7	Antigüedad		Símbolo, L. *stannum*, estaño
Estroncio	Sr	38	87.62	1808	Sir Humphry Davy (Brit.)	Strontian, Escocia, derivado del mineral estroncionita
Europio	Eu	63	152.0	1896	E. Demarcay (Fr.)	Europa
Fermio	Fm	100	(253)	1953	A. Ghiorso (EU)	Enrico Fermi
Flúor	F	9	19.00	1886	H. Moissan (Fr.)	Mineral espatoflúor, del L. *fluere*, fluir (porque el espatoflúor se utilizó como flundente)
Fósforo	P	15	30.97	1669	H. Brandt (Al.)	Gr. *phosphoros*, portador de luz
Francio	Fr	87	(223)	1939	Marguerite Perey (Fr.)	Francia
Gadolinio	Gd	64	157.3	1880	J. C. Marignac (Fr.)	Johan Gadolin, químico finlandés que estudió las tierras raras
Galio	Ga	31	69.72	1875	Lecoq de Boisbaudran (Fr.)	L. *Gallia*, Francia
Germanio	Ge	32	72.59	1886	Clemens Winkler (Al.)	L. *Germania*, Alemania
Hafnio	Hf	72	178.5	1923	D. Coster (Hol.) G. von Hevesey (H.)	L. *Hafnia*, Copenhague
Helio	He	2	4.003	1868	P. Janssen (en el espectro) (Fr.) Sir William Ramsay (lo aisló) (Brit.)	Gr. *helios*, sol (porque primero se descubrió en el espectro solar)
Holmio	Ho	67	164.9	1879	P. T. Cleve (Sue.)	L. *Holmia*, Estocolmo
Hidrógeno	H	1	1.008	1766	Sir Henry Cavendish (Brit.)	Gr. *hydro*, agua; *genes*, formador (porque cuando se quema con oxígeno forma agua)
Hierro	Fe	26	55.85	Antigüedad		L. *ferrum*, hierro
Indio	In	49	114.8	1863	F. Reich (Al.) T. Richter (Al.)	Índigo, por sus líneas azul índigo en el espectro
Iridio	Ir	77	192.2	1803	S. Tennant (Brit.)	L. *iris*, arco iris
Iterbio	Yb	70	173.0	1907	G. Urbain (Fr.)	Iterbia, Suecia
Itrio	Y	39	88.91	1843	C. G. Mosander (Sue.)	Iterbia, Suecia
Kriptón	Kr	36	83.80	1898	Sir William Ramsay (Brit.) M. W. Travers (Brit.)	Gr. *kryptos*, escondido
Lantano	La	57	138.9	1839	C. G. Mosander (Sue.)	Gr. *lanthanein*, oculto
Laurencio	Lr	103	(257)	1961	A. Ghiorso (EU) T. Sikkeland (EU) A. E. Larsh (EU) R. M. Latimer (EU)	E. O. Lawrence (EU), inventor del ciclotrón
Litio	Li	3	6.941	1817	A. Arfvedson (Sue.)	Gr. *lithos*, roca (porque se encuentra en las rocas)

(Continúa)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Fecha del descubrimiento	Descubridor y nacionalidad	Derivación
Lutecio	Lu	71	175.0	1907	G. Urbain (Fr.) C. A. von Welsbach (Au.)	*Luteria*, nombre antiguo de París
Magnesio	Mg	12	24.31	1808	Sir Humphry Davy (Brit.)	*Magnesia*, un distrito en Tesalia, posiblemente derivado del L. *magnesia*
Manganeso	Mn	25	54.94	1774	J. G. Gahn (Sue.)	L. *magnes*, imán
Mendelevio	Md	101	(256)	1955	A. Ghiorso (EU) G. R. Choppin (EU) G. T. Seaborg (EU) B. G. Harvey (EU) S. G. Thompson (EU)	Mendeleev, químico ruso que propuso la tabla periódica y predijo las propiedades de elementos no descubiertos
Mercurio	Hg	80	200.6	Antigüedad		Símbolo, L. *hydrargyrum*, plata líquida
Molibdeno	Mo	42	95.94	1778	G. W. Scheele (Sue.)	Gr. *molybdos*, plomo
Neodimio	Nd	60	144.2	1885	C. A. von Welsbach (Au.)	Gr. *neos*, nuevo; *didymos*, gemelo
Neón	Ne	10	20.18	1898	Sir William Ramsay (Brit.) M. W. Travers (Brit.)	Gr. *neos*, nuevo
Neptunio	Np	93	(237)	1940	E. M. McMillan (EU) P. H. Abelson (EU)	Planeta Neptuno
Níquel	Ni	28	58.69	1751	A. F. Cronstedt (Sue.)	Sue. *kopparnickel*, cobre falso; también del Al. *nickel*, referido al demonio, que evitaba que se extrajera el cobre de los minerales del níquel
Niobio	Nb	41	92.91	1801	Charles Hatchett (Brit.)	Gr. *Niobe*, hija de tantalus (el niobio se cosideraba idéntico al tantalo, nombrado en honor a *Tantalus*, desde 1884)
Nitrógeno	N	7	14.01	1772	Daniel Rutherford (Brit.)	Fr. *nitrogene*, derivado del L. *nitrum*, sosa nativa, o del Gr. *nitron*, sosa nativa, y del Gr. *genes*, formador
Nobelio	No	102	(253)	1958	A. Ghiorso (EU) T. Sikkeland (EU) J. R. Walton (EU) G. T. Seaborg (EU)	Alfred Nobel
Oro	Au	79	197.0	Antigüedad		L. *aurum*, aurora brillante
Osmio	Os	76	190.2	1803	S. Tennant (Brit.)	Gr. *osme*, olor
Oxígeno	O	8	16.00	1774	Joseph Priestley (Brit.) C. W. Scheele (Sue.)	Fr. *oxygene*, generador de ácido, derivado del Gr. *oxys*, ácido y del L. *genes*, formador (porque alguna vez se creyó que formaba parte de todos los ácidos)

(Continúa)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Fecha del descubrimiento	Descubridor y nacionalidad	Derivación
Paladio	Pd	46	106.4	1803	W. H. Wollaston (Brit.)	Asteroide Pallas
Plata	Ag	47	107.9	Antigüedad		Símbolo, L. *argentum*, plata
Platino	Pt	78	195.1	1735 1741	A. de Ulloa (Esp.) Charles Wood (Brit.)	Esp. *platina*, plata
Plomo	Pb	82	207.2	Antigüedad		Símbolo, L. *plumbum*, plomo, que significa pesado
Plutonio	Pu	94	(242)	1940	G. T. Seaborg (EU) E. M. McMillan (EU) J. W. Kennedy (EU) A. C. Wahl (EU)	Planeta Plutón
Polonio	Po	84	(210)	1898	Marie Curie (P.)	Polonia
Potasio	K	19	39.10	1807	Sir Humphry Davy (Brit.)	Símbolo, L. *kalium*, potasa
Praseodimio	Pr	59	140.9	1885	C. A. von Welsbach (Au.)	Gr. *prasios*, verde; *didymos*, gemelo
Prometio	Pm	61	(147)	1945	J. A. Marinsky (EU) L. E. Glendenin (EU) C. D. Coryell (EU)	Gr., mitología, *Prometheus*, el titán griego que robó el fuego del cielo
Protactinio	Pa	91	(231)	1917	O. Hahn (Al.) L. Meitner (Au.)	Gr. *protos*, primero; *actinium* (porque se desintegra en actinio)
Radio	Ra	88	(226)	1898	Pierre y Marie Curie (Fr.; P.)	L. *radius*, rayo
Radón	Rn	86	(222)	1900	F. E. Dorn (Al.)	Derivado del radio
Renio	Re	75	186.2	1925	W. Noddack (Al.) I. Tacke (Al.) Otto Berg (Al.)	L. *Rhenus*, el río Rhin
Rodio	Rh	45	102.9	1804	W. H. Wollaston (Brit.)	Gr. *rhodon*, rosa (porque algunas de sus sales son de color rosa)
Rubidio	Rb	37	85.47	1861	R. W. Bunsen (Al.) G. Kirchhoff (Al.)	L. *rubidius*, rojo oscuro (descubierto con el espectroscopio, su espectro muestra líneas rojas)
Rutenio	Ru	44	101.1	1844	K. K. Klaus (R.)	L. *Ruthenia*, Rusia
Samario	Sm	62	150.4	1879	Lecoq de Boisbaurdran (Fr.)	Samarsquita, en honor a Samarski, un ingeniero ruso
Selenio	Se	34	78.96	1817	J. J. Berzelius (Sue.)	Gr. *selene*, luna (porque se parece al telurio, llamado así por la Tierra)
Silicio	Si	14	28.09	1824	J. J. Berzelius (Sue.)	L. *silex*, *silicis*, pedernal
Sodio	Na	11	22.99	1807	Sir Humphry Davy (Brit.)	L. *sodanum*, remedio para el dolor de cabeza; símbolo, L. *natrium*, sosa
Tantalo	Ta	73	180.9	1802	A. G. Ekeberg (Sue.)	Gr. mitología, *Tantalus* por la dificultad para aislarlo

(Continúa)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Fecha del descubrimiento	Descubridor y nacionalidad	Derivación
Tecnecio	Tc	43	(99)	1937	C. Perrier (I.)	Gr. *technetos*, artificial (porque fue el primer elemento sintético)
Telurio	Te	52	127.6	1782	F. J. Müller (Au.)	L. *tellus*, tierra
Terbio	Tb	65	158.9	1843	C. G. Mosander (Sue.)	Iterbia, Suecia
Talio	Tl	81	204.4	1861	Sir William Crookes (Brit.)	Gr. *thallos*, un brote de vástago (porque en su espectro muestra una línea verde brillante)
Torio	Th	90	232.0	1828	J. J. Berzelius (Sue.)	Mineral torita, derivado de *Thor*, dios nórdico de la guerra
Tulio	Tm	69	168.9	1879	P. T. Cleve (Sue.)	*Thule*, nombre antiguo de Escandinavia
Titanio	Ti	22	47.88	1791	W. Gregor (Brit.)	Gr. gigantes, los titanes y del L. *titanis*, deidades gigantes
Tungsteno	W	74	183.9	1783	J. J. y F. de Elhuyar (Esp.)	Sue. *tung sten*, piedra pesada, símbolo, wolframita, un mineral
Uranio	U	92	238.0	1789 1841	M. H. Klaproth (Al.) E. M. Peligot (Fr.)	Planeta Urano
Vanadio	V	23	50.94	1801 1830	A. M. del Río (Esp.) N. G. Sefstrom (Sue.)	*Vanadis*, diosa nórdica del amor y la belleza
Xenón	Xe	54	131.3	1898	Sir William Ramsay (Brit.) M. W. Travers (Brit.)	Gr. *xenos*, extranjero
Yodo	I	53	126.9	1811	B. Courtois (Fr.)	Gr. *iodes*, violeta
Zinc	Zn	30	65.39	1746	A. S. Marggraf (Al.)	Al. *zink*, de origen oscuro
Zirconio	Zr	40	91.22	1789	M. H. Klaproth (Al.)	Zircón, en donde se encontró, derivado del Ar. *zargum*, color dorado

Unidades de la constante de los gases

En este apéndice se verá cómo se puede expresar la constante de los gases *R*, en unidades J/K · mol. el primer paso consiste en derivar una relación entre atm y pascal. Se inicia con

$$\begin{aligned} \text{presión} &= \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{masa} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{volumen} \times \text{densidad} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \text{longitud} \times \text{densidad} \times \text{aceleración} \end{aligned}$$

Por definición, la atmósfera estándar es la presión ejercida por una columna de mercurio de exactamente 76 cm de altura y densidad 13.5951 g/cm^3, en un lugar donde la aceleración debida a la gravedad es de 980.665 cm/s^2. Sin embargo, para expresar la presión en N/m^2 es necesario escribir

$$\text{densidad del mercurio} = 1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{aceleración debida a la gravedad} = 9.80665 \text{ m/s}^2$$

La atmósfera estándar está dada por

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= (0.76 \text{ m Hg})(1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3)(9.80665 \text{ m/s}^2) \\ &= 101\,325 \text{ kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2 \\ &= 101\,325 \text{ N/m}^2 \\ &= 101\,325 \text{ Pa} \end{aligned}$$

En la sección 5.5 se vio que la constante de los gases *R* está dada por 0.082057 L · atm/K · mol. Al utilizar los factores de conversión

$$1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ N/m}^2$$

se escribe

$$\begin{aligned} R &= \left(0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}}\right)\left(\frac{101\,325 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}}\right) \\ &= 8.314 \frac{\text{N m}}{\text{K mol}} \\ &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ L} \cdot \text{atm} &= (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(101\,325 \text{ N/m}^2) \\ &= 101.3 \text{ N m} \\ &= 101.3 \text{ J} \end{aligned}$$

APÉNDICE 3

Selección de datos termodinámicos a 1 atm y 25°C*

Sustancias inorgánicas

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Ag(*s*)	01	0	42.7
Ag^+(*ac*)	105.9	77.1	73.9
AgCl(*s*)	−127.0	−109.7	96.1
AgBr(*s*)	−99.5	−95.9	107.1
AgI(*s*)	−62.4	−66.3	114.2
$AgNO_3$(*s*)	−123.1	−32.2	140.9
Al(*s*)	01	0	28.3
Al^{3+}(*ac*)	−524.7	−481.2	−313.38
Al_2O_3(*s*)	−1 669.8	−1 576.40	50.99
As(*s*)	01	0	35.15
AsO_4^{3-}(*ac*)	−870.3	−635.97	−144.77
AsH_3(*g*)	171.5		
H_3AsO_4(*s*)	−900.4		
Au(*s*)	01	0	47.7
Au_2O_3(*s*)	80.8	163.2	125.5
AuCl(*s*)	−35.2		
$AuCl_3$(*s*)	−118.4		
B(*s*)	01	0	6.5
B_2O_3(*s*)	−1 263.6	−1 184.1	54.0
H_3BO_3(*s*)	−1 087.9	−963.16	89.58
H_3BO_3(*ac*)	−1 067.8	−963.3	159.8
Ba(*s*)	01	0	66.9
Ba^{2+}(*ac*)	−538.4	−560.66	12.55
BaO(*s*)	−558.2	−528.4	70.3
$BaCl_2$(*s*)	−860.1	−810.66	125.5
$BaSO_4$(*s*)	−1 464.4	−1 353.1	132.2
$BaCO_3$(*s*)	−1 218.8	−1 138.9	112.1
Be(*s*)	01	0	9.5
BeO(*s*)	−610.9	−581.58	14.1
Br_2(*l*)	01	0	152.3
Br^-(*ac*)	−120.9	102.8	80.7
HBr(*g*)	−36.2	−53.2	198.48
C(grafito)	0	0	5.69
C(diamante)	1.90	2.87	2.4
CO(*g*)	−110.5	−137.3	197.9

(Continúa)

* *Las cantidades termodinámicas de los iones se basan en los estados de referencia donde* $\Delta H_f^\circ[H^+(ac)] = 0$, $\Delta G_f^\circ[H^+(ac)] = 0$ *y* $S^\circ[H^+(ac)] = 0$.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.6
$CO_2(ac)$	−412.9	−386.2	121.3
$CO_3^{2-}(ac)$	−676.3	−528.1	−53.1
$HCO_3^-(ac)$	−691.1	−587.1	94.98
$H_2CO_3(ac)$	−699.7	−623.2	187.4
$CS_2(g)$	115.3	65.1	237.8
$CS_2(l)$	87.9	63.6	151.0
$HCN(ac)$	105.4	112.1	128.9
$CN^-(ac)$	151.0	165.69	117.99
$(NH_2)_2CO(s)$	−333.19	−197.15	104.6
$(NH_2)_2CO(ac)$	−319.2	−203.84	173.85
$Ca(s)$	0	0	41.6
$Ca^{2+}(ac)$	−542.96	−553.0	−55.2
$CaO(s)$	−635.6	−604.2	39.8
$Ca(OH)_2(s)$	−986.6	−896.8	83.4
$CaF_2(s)$	−1 214.6	−1 161.9	68.87
$CaCl_2(s)$	−794.96	−750.19	113.8
$CaSO_4(s)$	−1 432.69	−1 320.3	106.69
$CaCO_3(s)$	−1 206.9	−1 128.8	92.9
$Cd(s)$	0	0	51.46
$Cd^{2+}(ac)$	−72.38	−77.7	−61.09
$CdO(s)$	−254.6	−225.06	54.8
$CdCl_2(s)$	−389.1	−342.59	118.4
$CdSO_4(s)$	−926.17	−820.2	137.2
$Cl_2(g)$	0	0	223.0
$Cl^-(ac)$	−167.2	−131.2	56.5
$HCl(g)$	−92.3	−95.27	187.0
$Co(s)$	0	0	28.45
$Co^{2+}(ac)$	−67.36	−51.46	155.2
$CoO(s)$	−239.3	−213.38	43.9
$Cr(s)$	0	0	23.77
$Cr^{2+}(ac)$	−138.9		
$Cr_2O_3(s)$	−1 128.4	−1 046.8	81.17
$CrO_4^{2-}(ac)$	−863.16	−706.26	38.49
$Cr_2O_7^{2-}(ac)$	−1 460.6	−1 257.29	213.8
$Cs(s)$	0	0	82.8
$Cs^+(ac)$	−247.69	−282.0	133.05
$Cu(s)$	0	0	33.3
$Cu^+(ac)$	51.88	50.2	40.6
$Cu^{2+}(ac)$	64.39	64.98	−99.6
$CuO(s)$	−155.2	−127.2	43.5
$Cu_2O(s)$	−166.69	−146.36	100.8
$CuCl(s)$	−134.7	−118.8	91.6
$CuCl_2(s)$	−205.85	?	?
$CuS(s)$	−48.5	−49.0	66.5
$CuSO_4(s)$	−769.86	−661.9	113.39
$F_2(g)$	0	0	203.34
$F^-(ac)$	−329.1	−276.48	−9.6
$HF(g)$	−271.6	−270.7	173.5
$Fe(s)$	0	0	27.2
$Fe^{2+}(ac)$	−87.86	−84.9	−113.39

(Continúa)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Fe^{3+}(*ac*)	−47.7	−10.5	−293.3
FeO(*s*)	−272.0	−255.2	60.8
Fe_2O_3(*s*)	−822.2	−741.0	90.0
$Fe(OH)_2$(*s*)	−568.19	−483.55	79.5
$Fe(OH)_3$(*s*)	−824.25	?	?
H(*g*)	218.2	203.2	114.6
H_2(*g*)	0	0	131.0
H^+(*ac*)	0	0	0
OH^-(*ac*)	−229.94	−157.30	−10.5
H_2O(*g*)	−241.8	−228.6	188.7
H_2O(*l*)	−285.8	−237.2	69.9
H_2O_2(*l*)	−187.6	−118.1	?
Hg(*l*)	0	0	77.4
Hg^{2+}(*ac*)		−164.38	
HgO(*s*)	−90.7	−58.5	72.0
$HgCl_2$(*s*)	−230.1		
Hg_2Cl_2(*s*)	−264.9	−210.66	196.2
HgS(*s*)	−58.16	−48.8	77.8
$HgSO_4$(*s*)	−704.17		
Hg_2SO_4(*s*)	−741.99	−623.92	200.75
I_2(*s*)	0	0	116.7
I^-(*ac*)	55.9	51.67	109.37
HI(*g*)	25.9	1.30	206.3
K(*s*)	0	0	63.6
K^+(*ac*)	−251.2	−282.28	102.5
KOH(*s*)	−425.85		
KCl(*s*)	−435.87	−408.3	82.68
$KClO_3$(*s*)	−391.20	−289.9	142.97
$KClO_4$(*s*)	−433.46	−304.18	151.0
KBr(*s*)	−392.17	−379.2	96.4
KI(*s*)	−327.65	−322.29	104.35
KNO_3(*s*)	−492.7	−393.1	132.9
Li(*s*)	0	0	28.0
Li^+(*ac*)	−278.46	−293.8	14.2
Li_2O(*s*)	−595.8	?	?
LiOH(*s*)	−487.2	−443.9	50.2
Mg(*s*)	0	0	32.5
Mg^{2+}(*ac*)	−461.96	−456.0	−117.99
MgO(*s*)	−601.8	−569.6	26.78
$Mg(OH)_2$(*s*)	−924.66	−833.75	63.1
$MgCl_2$(*s*)	−641.8	−592.3	89.5
$MgSO_4$(*s*)	−1 278.2	−1 173.6	91.6
$MgCO_3$(*s*)	−1 112.9	−1 029.3	65.69
Mn(*s*)	0	0	31.76
Mn^{2+}(*ac*)	−218.8	−223.4	−83.68
MnO_2(*s*)	−520.9	−466.1	53.1
N_2(*g*)	0	0	191.5
N_3^-(*ac*)	245.18	?	?
NH_3(*g*)	−46.3	−16.6	193.0
NH_4^+(*ac*)	−132.80	−79.5	112.8
NH_4Cl(*s*)	−315.39	−203.89	94.56

(Continúa)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$NH_3(ac)$	−80.3	−26.5	111.3
$N_2H_4(l)$	50.4		
$NO(g)$	90.4	86.7	210.6
$NO_2(g)$	33.85	51.8	240.46
$N_2O_4(g)$	9.66	98.29	304.3
$N_2O(g)$	81.56	103.6	219.99
$HNO_2(ac)$	−118.8	−53.6	
$HNO_3(l)$	−173.2	−79.9	155.6
$NO_3^-(ac)$	−206.57	−110.5	146.4
$Na(s)$	0	0	51.05
$Na^+(ac)$	−239.66	−261.87	60.25
$Na_2O(s)$	−415.89	−376.56	72.8
$NaCl(s)$	−411.0	−384.0	72.38
$NaI(s)$	−288.0		
$Na_2SO_4(s)$	−1 384.49	−1 266.8	149.49
$NaNO_3(s)$	−466.68	−365.89	116.3
$Na_2CO_3(s)$	−1 130.9	−1 047.67	135.98
$NaHCO_3(s)$	−947.68	−851.86	102.09
$Ni(s)$	0	0	30.1
$Ni^{2+}(ac)$	−64.0	−46.4	159.4
$NiO(s)$	−244.35	−216.3	38.58
$Ni(OH)_2(s)$	−538.06	−453.1	79.5
$O(g)$	249.4	230.1	160.95
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(ac)$	−12.09	16.3	110.88
$O_3(g)$	142.2	163.4	237.6
P(blanco)	0	0	44.0
P(rojo)	−18.4	13.8	29.3
$PO_4^{3-}(ac)$	−1 284.07	−1 025.59	−217.57
$P_4O_{10}(s)$	−3 012.48		
$PH_3(g)$	9.25	18.2	210.0
$HPO_4^{2-}(ac)$	−1 298.7	−1 094.1	−35.98
$H_2PO_4^-(ac)$	−1 302.48	−1 135.1	89.1
$Pb(s)$	0	0	64.89
$Pb^{2+}(ac)$	1.6	24.3	21.3
$PbO(s)$	−217.86	−188.49	69.45
$PbO_2(s)$	−276.65	−218.99	76.57
$PbCl_2(s)$	−359.2	−313.97	136.4
$PbS(s)$	−94.3	−92.68	91.2
$PbSO_4(s)$	−918.4	−811.2	147.28
$Pt(s)$	0	0	41.84
$PtCl_4^{2-}(ac)$	−516.3	−384.5	175.7
$Rb(s)$	0	0	69.45
$Rb^+(ac)$	−246.4	−282.2	124.27
S(rómbico)	0	0	31.88
S(monoclínico)	0.30	0.10	32.55
$SO_2(g)$	−296.1	−300.4	248.5
$SO_3(g)$	−395.2	−370.4	256.2
$SO_3^{2-}(ac)$	−624.25	−497.06	43.5
$SO_4^{2-}(ac)$	−907.5	−741.99	17.15
$H_2S(g)$	−20.15	−33.0	205.64

(Continúa)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$HSO_3^-(ac)$	−627.98	−527.3	132.38
$HSO_4^-(ac)$	−885.75	−752.87	126.86
$H_2SO_4(l)$	−811.3	?	?
$SF_6(g)$	−1 096.2	?	?
$Se(s)$	0	0	42.44
$SeO_2(s)$	−225.35		
$H_2Se(g)$	29.7	15.90	218.9
$Si(s)$	0	0	18.70
$SiO_2(s)$	−859.3	−805.0	41.84
$Sr(s)$	0	0	54.39
$Sr^{2+}(ac)$	−545.5	−557.3	39.33
$SrCl_2(s)$	−828.4	−781.15	117.15
$SrSO_4(s)$	−1 444.74	−1 334.28	121.75
$SrCO_3(s)$	−1 218.38	−1 137.6	97.07
$W(s)$	0	0	33.47
$WO_3(s)$	−840.3	−763.45	83.26
$WO_4^-(ac)$	−1 115.45		
$Zn(s)$	0	0	41.6
$Zn^{2+}(ac)$	−152.4	−147.2	106.48
$ZnO(s)$	−348.0	−318.2	43.9
$ZnCl_2(s)$	−415.89	−369.26	108.37
$ZnS(s)$	−202.9	−198.3	57.7
$ZnSO_4(s)$	−978.6	−871.6	124.7

Sustancias orgánicas

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Acetaldehído(*g*)	CH_3CHO	−166.35	−139.08	264.2
Acetona(*l*)	CH_3COCH_3	−246.8	−153.55	198.74
Acetileno(*g*)	C_2H_2	−226.6	209.2	200.8
Ácido acético(*l*)	CH_3COOH	−484.2	−389.45	159.83
Ácido fórmico(*l*)	$HCOOH$	−409.2	−346.0	128.95
Benceno(*l*)	C_6H_6	49.04	124.5	172.8
Etano(*g*)	C_2H_6	−84.7	−32.89	229.49
Etanol(*l*)	C_2H_5OH	−276.98	−174.18	161.04
Etileno(*g*)	C_2H_4	52.3	68.1	219.45
Glucosa(*s*)	$C_6H_{12}O_6$	−1 274.5	−910.56	212.1
Metano(*g*)	CH_4	−74.85	−50.8	186.19
Metanol(*l*)	CH_3OH	−238.7	−166.3	126.78
Sacarosa(*s*)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	−2 221.7	−1 544.3	360.24

APÉNDICE 4

Operaciones matemáticas

Logaritmos comunes

El concepto de logaritmo es una extensión del concepto de exponente, el cual se analizó en el capítulo 1. El logaritmo *común*, o base 10, de cualquier número es la potencia a la cual se debe elevar el número 10 para obtener ese número. Los siguientes ejemplos muestran esta relación:

Logaritmo	Exponente
$\log 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\log 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\log 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\log 10^{-1} = -1$	$10^{-1} = 0.1$
$\log 10^{-2} = -2$	$10^{-2} = 0.01$

En cada caso el logaritmo del número se puede obtener por inspección.

Debido a que los logaritmos de los números son exponentes, tiene las mismas propiedades que un exponente. Así, se tiene

Logaritmo	Exponente
$\log AB = \log A + \log B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$	$\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$

Además, $\log A^n = n \log A$.

Ahora suponga que se desea obtener el logaritmo común de 6.7×10^{-4}. En la mayoría de las calculadoras electrónicas, se anota primero el número y después se presiona la tecla "log". Esta operación da

$$\log 6.7 \times 10^{-4} = -3.17$$

Observe que hay tantos dígitos significativos *después* del punto decimal como hay en el número original. El número original tiene dos cifras significativas y el "17" en el –3.17 indica que el log tiene dos cifras significativas. Otros ejemplos son

Número	Logaritmo común
62	1.79
0.872	–0.0595
1.0×10^{-7}	–7.00

Algunas veces (como en el cálculo del pH) es necesario obtener el número cuyo logaritmo se conoce. Este procedimiento se llama obtener el antilogaritmo; sencillamente es lo contrario de obtener el logaritmo de un número. Suponga que en ciertos cálculos se tiene pH = 1.46 y se pide calcular $[H^+]$. A partir de la definición de pH (pH = $-\log [H^+]$) se puede escribir

$$[H^+] = 10^{-1.46}$$

Muchas calculadoras cuentas con una tecla marcada como $\log^{-1}$ o INV log, para obtener antilogaritmos. Otras calculadoras tienen la tecla 10^x o y^x (donde x corresponde a −1.46 del ejemplo y y es 10 para logaritmos de base 10). Como consecuencia, se tiene que $[H^+] = 0.035\ M$.

Logaritmos naturales

Los logaritmos tomados de la base e, en lugar de la base 10, se conocen como logaritmos naturales (se representan como ln o $\log_e$); e es igual a 2.7183. La relación entre logaritmos comunes y logaritmos naturales es como sigue:

$$\log 10 = 1 \qquad 10^1 = 10$$
$$\ln 10 = 2.303 \qquad e^{2.303} = 10$$

Entonces

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Por ejemplo, para encontrar el logaritmo natural de 2.27 se anota el número en la calculadora electrónica y se presiona la tecla ln, con lo que se obtiene

$$\ln 2.27 = 0.820$$

Si no hay tecla ln, se procede como sigue:

$$\begin{aligned} 2.303 \log 2.27 &= 2.303 \times 0.356 \\ &= 0.820 \end{aligned}$$

Algunas veces se cuenta con el logaritmo natural y se pide encontrar el número que representa. Por ejemplo

$$\ln x = 59.7$$

En muchas calculadoras sólo se anota el número y se presiona la tecla e:

$$e^{59.7} = 8.46 \times 10^{25}$$

Una ecuación cuadrática tiene la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Si se conocen los coeficientes a, b y c, entonces x está dada por

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Suponga que se tiene la siguiente ecuación cuadrática:

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

Al despejar x se escribe

$$\begin{aligned} x &= \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)} \\ &= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4} \end{aligned}$$

Como consecuencia

$$x = \frac{-5+11}{4} = \frac{3}{2}$$

y

$$x = \frac{-5-11}{4} = -4$$

Glosario*

A

Ácido. Sustancia que libera iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelve en agua. (2.7)

Ácido de Brønsted. Sustancia capaz de donar un protón. (4.3)

Ácido de Lewis. Sustancia capaz de aceptar un par de electrones. (15.12)

Ácido diprótico. La ionización de cada unidad del ácido produce dos iones hidrógeno. (4.3)

Ácido fuerte. Electrólitos fuertes que, se supone, se ionizan por completo en agua. (15.4)

Ácido monoprótico. Cada unidad del ácido libera un ion hidrógeno por ionización. (4.3)

Ácido ribonucleico (ARN). Un tipo de ácido nucleico. (25.4)

Ácido triprótico. Cada unidad del ácido produce tres protones cuando se ioniza. (4.3)

Ácidos carboxílicos. Ácidos que contienen el grupo carboxilo –COOH. (24.4)

Ácidos débiles. Ácidos con una baja ionización en agua. (15.4)

Ácidos desoxirribonucleicos (ADN). Un tipo de ácidos nucleicos. (25.4)

Ácidos nucleicos. Polímeros de alta masa molar que tienen una función esencial en la síntesis de proteínas. (25.4)

Adhesión. Atracción entre moléculas diferentes. (11.3)

Afinidad electrónica. Cambio de energía que se produce cuando un átomo en estado gaseoso acepta un electrón para formar un anión. (8.5)

Agente oxidante. Sustancia que puede aceptar electrones de otra sustancia o aumentar el número de oxidación de otra sustancia. (4.4)

Agente quelante. Sustancia que forma iones complejos con los iones metálicos en disolución. (22.3)

Agente reductor. Sustancia que puede donar electrones a otra sustancia o disminuir los números de oxidación de la misma. (4.4)

Aislante. Sustancia incapaz de conducir la electricidad. (20.3)

Alcanos. Hidrocarburos que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2}, donde $n = 1, 2, \ldots$ (24.2)

Alcohol. Compuesto orgánico que contiene el grupo hidroxilo, –OH. (24.4)

Aldehídos. Compuestos con el grupo funcional carbonilo y la fórmula general RCHO, donde R es un átomo de H, un grupo alquilo o un grupo aromático. (24.4)

Aleación. Disolución sólida compuesta por dos o más metales, o por un metal o metales y uno o más no metales. (20.2)

Alótropos. Dos o más formas del mismo elemento que difieren sustancialmente en propiedades químicas y físicas. (2.6)

Alquenos. Hidrocarburos que contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Tienen la fórmula general C_nH_{2n}, donde $n = 2, 3, \ldots$ (24.2)

Alquinos. Hidrocarburos que contienen uno o más triples enlaces carbono-carbono. Tienen la fórmula general C_nH_{2n-2}, donde $n = 2, 3, \ldots$ (24.2)

Alrededores. Resto del universo fuera del sistema. (6.2)

Amalgama. Aleación de mercurio con otro metal o metales. (20.2)

Aminas. Bases orgánicas que tienen el grupo funcional $-NR_2$, donde R puede ser H, un grupo alquilo o un grupo aromático. (24.4)

Aminoácidos. Compuestos que contienen por lo menos un grupo amino y, por lo menos, un grupo carboxilo. (25.3)

Amplitud. Distancia vertical desde la mitad de una onda hasta la cresta o el valle. (7.1)

Análisis cualitativo. Determinación de los tipos de iones presentes en una disolución. (16.11)

Análisis cuantitativo. Determinación de las cantidades de sustancias presentes en una muestra. (4.4)

Análisis gravimétrico. Procedimiento experimental que implica la medición de masas. (4.6)

Anión. Ion con carga global negativa. (2.5)

Ánodo. Electrodo en el que se llevan a cabo las oxidaciones. (19.2)

Átomo. Unidad fundamental de un elemento que puede intervenir en una combinación química. (2.2)

Átomo donador. El átomo de un ligante que se une directamente con el átomo metálico. (22.3)

Átomos polielectrónicos. Átomos que contienen dos o más electrones. (7.5)

B

Barómetro. Instrumento que mide la presión atmosférica. (5.2)

Base. Sustancia que libera iones hidróxido (OH^-) cuando se disuelve en agua. (2.7)

Base de Brønsted. Sustancia capaz de aceptar un protón. (4.3)

Base de Lewis. Sustancia capaz de donar un par de electrones. (15.12)

Bases débiles. Bases con una baja ionización en agua. (15.4)

Bases fuertes. Electrólitos fuertes que, se supone, se ionizan por completo en agua. (15.4)

Batería. Celda electroquímica o conjunto de celdas electroquímicas combinadas que se pueden utilizar como fuente de corriente eléctrica directa a voltaje constante. (19.6)

C

Calor. Transferencia de energía entre dos cuerpos que están a diferente temperatura. (6.2)

Calor de dilución. Cambio de calor asociado con el proceso de dilución. (6.6)

Calor de disolución. Véase entalpía de disolución.

Calor de hidratación ($\Delta H_{hidratación}$). Cambio de calor asociado con el proceso de hidratación. (6.6)

Calor específico (*s*). Cantidad de energía calorífica que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de una sustancia. (6.4)

Calor molar de evaporación (ΔH_{evap}). Energía (en kilojoules) que se requiere para evaporar un mol de un líquido. (11.8)

Calor molar de fusión (ΔH_{fus}). Energía (en kilojoules) que se requiere para fundir un mol de un sólido. (11.8)

Calor molar de sublimación (ΔH_{subl}). Energía (en kilojoules) que se requiere para sublimar un mol de un sólido. (11.8)

Calorimetría. Medición de los cambios de calor. (6.4)

Cambio de fase. Transformación de una fase en otra. (11.8)

Cantidades estequiométricas. Cantidades molares exactas de reactivos y productos que aparecen en la ecuación química balanceada. (3.9)

Capa de valencia. Capa electrónica externa de un átomo que contiene los electrones que participan en el enlace. (10.1)

Capacidad calorífica (*C*). Cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de una cantidad dada de sustancia en un grado Celsius. (6.4)

Carburos. Compuestos iónicos que contienen el ion C_2^{2-} o C^{4-}. (21.3)

Carga formal. Diferencia entre los electrones de valencia de un átomo aislado y el número

* El número entre paréntesis indica la sección donde aparece el término por primera ocasión.

de electrones asignados al átomo en una estructura de Lewis. (9.6)

Catalizador. Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse. (13.6)

Catión. Ion con una carga global positiva. (2.5)

Cátodo. Electrodo en el que se lleva a cabo la reducción. (19.2)

Celda de combustión. Celda electroquímica que requiere de un suministro continuo de reactivos para su funcionamiento. (19.6)

Celda electrolítica. Aparato en el que se efectúa la electrólisis. (19.8)

Celda electroquímica. Aparato experimental para generar electricidad por medio de una reacción redox espontánea. (19.2)

Celda unitaria. Unidad fundamental de átomos, moléculas o iones, que se repite en un sólido cristalino. (11.4)

Centro de gas noble. Configuración electrónica del gas noble que precede al elemento que se está considerando. (7.9)

Cero absoluto. En teoría, la mínima temperatura que se puede alcanzar. (5.3)

Cetonas. Compuestos con un grupo funcional carbonilo y la fórmula general RR'CO, donde R y R' son grupos alquilo y/o aromáticos. (24.4)

Cianuros. Compuestos que contienen el ion CN^-. (21.3)

Ciclo de Born-Haber. Ciclo que relaciona las energías reticulares de los compuestos iónicos con las energías de ionización, las afinidades electrónicas, calores de sublimación y de formación, y las energías de disociación de enlace. (9.3)

Cicloalcanos. Alcanos cuyos átomos de carbono se unen formando anillos. (24.2)

Cifras significativas. Número de dígitos significativos en una medida o cantidad calculada. (1.8)

Cinética química. Área de la química relacionada con la velocidad o la rapidez a la cual se llevan a cabo las reacciones. (13.1)

Cociente de reacción (*Q*). Número igual a la relación de las concentraciones de los productos entre las concentraciones de los reactivos, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en un punto diferente al de equilibrio. (14.4)

Cohesión. Atracción intermolecular entre moléculas semejantes. (11.3)

Coloide. Dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) en un medio dispersante de otra sustancia. (12.8)

Complejo activado. Especie formada temporalmente por moléculas del reactivo, como resultado de los choques previos a la formación del producto. (13.4)

Complejo inerte. Ion complejo que participa lentamente en reacciones de intercambio de ligandos. (22.6)

Complejo lábil. Complejos que experimentan rápidas reacciones de intercambio de ligandos. (22.6)

Compuesto. Sustancia compuesta por átomos de dos o más elementos, unidos químicamente en proporciones fijas. (1.4)

Compuesto de coordinación. Especie neutra que contiene uno o más iones complejos. (22.3)

Compuesto iónico. Cualquier compuesto neutro que contiene cationes y aniones. (2.5)

Compuestos binarios. Compuestos formados sólo por dos elementos. (2.7)

Compuestos covalentes. Compuestos que sólo contienen enlaces covalentes. (9.4)

Compuestos inorgánicos. Compuestos diferentes a los compuestos orgánicos. (2.7)

Compuestos ternarios. Compuestos formados por tres elementos. (2.7)

Concatenación. Capacidad de los átomos de un elemento para formar enlaces entre sí. (21.3)

Concentración de una disolución. Cantidad de soluto presente en una determinada cantidad de disolvente o de disolución. (4.5)

Concentración molar. Véase molaridad.

Condensación. Fenómeno en el que se pasa del estado gaseoso al estado líquido. (11.8)

Conductor. Sustancia capaz de conducir la corriente eléctrica. (20.3)

Configuración electrónica. Distribución de los electrones entre los diversos orbitales de un átomo o una molécula. (7.8)

Constante de equilibrio (*K*). Número igual a la relación de las concentraciones de equilibrio de los productos entre las concentraciones de equilibrio de los reactivos, cada una elevada a una potencia igual a sus coeficientes estequiométricos. (14.1)

Constante de formación (K_f). Constante de equilibrio para la formación de un ion complejo. (16.10)

Constante de ionización ácida (K_a). Constante de equilibrio de la ionización de un ácido. (15.5)

Constante de ionización básica (K_b). Constante de equilibrio de la ionización de la base. (15.6)

Constante de los gases (*R*). Constante que aparece en la ecuación del gas ideal. Generalmente se expresa como 0.08206 L · atm/K · mol, o como 8.314 J/K · mol. (5.4)

Constante de velocidad (*k*). Constante de proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y las concentraciones de los reactivos. (13.1)

Constante del producto iónico. Producto de las concentraciones de los iones hidrógeno e hidróxido (ambas expresadas en molaridad) a una temperatura determinada. (15.2)

Copolímero. Polímero que contiene dos o más monómeros diferentes. (25.2)

Corrosión. Deterioro de los metales por un proceso electroquímico. (19.7)

Cristalización. Proceso en el que un soluto disuelto se separa de la disolución y forma cristales. (12.1)

Cristalización fraccionada. Separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros, que se basa en las diferentes solubilidades. (12.4)

Cualitativo. Observaciones generales acerca de un sistema. (1.3)

Cuantitativo. Valores numéricos obtenidos por diversas mediciones de un sistema. (1.3)

Cuanto. La mínima cantidad de energía que puede ser emitida (o absorbida) en forma de radiación electromagnética. (7.1)

D

Defecto de masa. Diferencia entre la masa de un átomo y la suma de la masa de sus protones, neutrones y electrones. (23.2)

Densidad. La masa de una sustancia dividida entre su volumen. (1.6)

Densidad electrónica. Probabilidad de que un electrón se encuentre en una región particular de un orbital atómico. (7.5)

Deposición. Proceso en el cual las moléculas pasan directamente de la fase vapor a la fase sólida. (11.8)

Desdoblamiento del campo cristalino (Δ). Diferencia energética entre dos conjuntos de orbitales *d* de un átomo metálico en presencia de los ligandos. (22.5)

Destilación fraccionada. Procedimiento de separación de los componentes líquidos de una disolución que se basa en sus diferentes puntos de ebullición. (12.6)

Diagrama de fases. Diagrama que muestra las condiciones en las que una sustancia existe como sólido, líquido o vapor. (11.9)

Diagrama de superficies límite. Diagrama de la región que contiene una gran cantidad de densidad electrónica (alrededor del 90%) en un orbital. (7.7)

Diamagnético. Repelido por un imán; una sustancia diamagnética sólo contiene electrones apareados. (7.8)

Difracción de rayos X. Dispersión de los rayos X producida por las unidades de un sólido cristalino común. (11.5)

Difusión. Mezcla gradual de las moléculas de un gas con las moléculas de otro, en virtud de sus propiedades cinéticas. (5.7)

Dilución. Procedimiento para preparar una disolución menos concentrada a partir de otra más concentrada. (4.5)

Dipolo inducido. Separación de las cargas positiva y negativa en un átomo neutro (o en una molécula no polar) causada por la proximidad de un ion o una molécula polar. (11.2)

Disminución del punto de congelación (ΔT_f). El punto de congelación del disolvente puro (T_f°) menos el punto de congelación de la disolución (T_f). (12.6)

Disolución. Mezcla homogénea de dos o más sustancias. (4.1)

Disolución acuosa. Disolución en la que el disolvente es agua. (4.1)

Disolución estándar. Disolución cuya concentración se conoce con exactitud. (4.7)

Disolución ideal. Cualquier disolución que obedece la ley de Raoult. (12.6)

Disolución no saturada. Disolución que contiene menos soluto del que puede disolver. (12.1)

Disolución reguladora. Disolución de *a*) un ácido débil o una base débil y *b*) su sal; ambos componentes deben estar presentes. La disolución tiene la capacidad de resistir cambios de pH cuando se le adicionan pequeñas cantidades de ácido o de base. (16.3)

Disolución saturada. Disolución que resulta cuando, a una temperatura determinada, se disuelve la máxima cantidad de una sustancia en un disolvente. (12.1)

Disolución sobresaturada. Disolución que contiene más soluto del que está presente en una disolución saturada. (12.1)

Disolvente. Sustancia presente en mayor cantidad en una disolución. (4.1)

E

Ecuación de Nernst. Relación entre la fem de una celda electroquímica, la fem estándar y la concentración del agente oxidante y del reductor. (19.5)

Ecuación de van der Waals. Ecuación que describe *P*, *V* y *T* de un gas no ideal. (5.8)

Ecuación del gas ideal. Ecuación que expresa las relaciones entre presión, volumen, temperatura y cantidad de gas ($PV = nRT$, donde *R* es la constante de los gases). (5.4)

Ecuación iónica. Ecuación que muestra las especies disueltas como iones libres. (4.2)

Ecuación iónica neta. Ecuación que indica sólo las especies que realmente toman parte en la reacción. (4.2)

Ecuación química. Ecuación que utiliza símbolos químicos para mostrar lo que ocurre durante una reacción química. (3.7)

Ecuación termoquímica. Ecuación que muestra tanto las relaciones de masa como las de entalpía. (6.3)

Ecuaciones moleculares. Ecuaciones en las que se escriben las fórmulas de los compuestos como si todas las especies existieran como moléculas o entidades unitarias. (4.2)

Efecto del ion común. Desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con las sustancias disueltas. (16.2)

Efecto fotoeléctrico. Fenómeno en el cual los electrones son liberados de la superficie de ciertos metales expuestos a la luz de cierta frecuencia mínima. (7.2)

Efecto invernadero. Influencia del dióxido de carbono y otros gases en la temperatura terrestre. (17.4)

Electrólisis. Proceso en el que se utiliza la energía eléctrica para que se lleve a cabo una reacción química no espontánea. (19.8)

Electrólito. Sustancia que, cuando se disuelve en agua, produce una disolución capaz de conducir la electricidad. (4.1)

Electrón. Partícula subatómica que tiene una masa muy pequeña y una carga eléctrica unitaria negativa. (2.2)

Electronegatividad. Capacidad de un átomo para atraer electrones hacia él en un enlace químico. (9.5)

Electrones de valencia. Electrones externos de un átomo que se utilizan en los enlaces químicos. (8.2)

Electroquímica. Rama de la química que estudia la interconversión de la energía eléctrica y la energía química. (19.1)

Elemento. Sustancia que no puede separarse en sustancias más sencillas por métodos químicos. (1.4)

Elementos representativos. Elementos de los grupos 1A a 7A, los cuales tienen incompletos los subniveles *s* o *p* del número cuántico principal más alto. (8.2)

Elementos transuránicos. Elementos con números atómicos mayores de 92. (23.4)

Elevación del punto de ebullición (ΔT_{eb}). Punto de ebullición de la disolución (T_{eb}) menos el punto de ebullición del disolvente puro (T°_{eb}). (12.6).

Empaquetamiento compacto. Distribución de máxima eficiencia para el acomodo de átomos, moléculas o iones en un cristal. (11.4)

Enantiómeros. Isómeros ópticos, es decir, compuestos que representan imágenes especulares que no se pueden superponer. (22.4)

Energía. Capacidad para realizar un trabajo o producir un cambio. (6.1)

Energía cinética (EC). Energía disponible como consecuencia del movimiento de un objeto. (5.7)

Energía de activación (E_a). La mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química. (13.4)

Energía de disociación de enlace. Cambio de entalpía que se requiere para romper un enlace en un mol de moléculas gaseosas. (9.10)

Energía de enlace nuclear. Energía que se requiere para romper un núcleo en sus protones y neutrones. (23.2)

Energía de ionización. Energía mínima que se requiere para separar un electrón de un átomo aislado (o un ion) en su estado basal. (8.4)

Energía libre (*G*). Energía disponible para realizar un trabajo útil. (18.4)

Energía libre de Gibbs. Véase energía libre.

Energía libre estándar de formación (ΔG°_f). Cambio de energía libre cuando se sintetiza 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en estado estándar. (18.4)

Energía libre estándar de reacción ($\Delta G^{\circ}_{reacción}$). Cambio de energía libre cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones estándar. (18.4)

Energía potencial. Energía disponible en virtud de la posición de un objeto. (6.1)

Energía química. Energía almacenada en el interior de las unidades estructurales de las sustancias químicas. (6.1)

Energía radiante. Energía que se transmite en forma de ondas. (6.1)

Energía reticular. Energía que se requiere para separar completamente un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones gaseosos. (6.6)

Energía térmica. Energía asociada con la aleatoriedad del movimiento de los átomos y moléculas. (6.1)

Enlace covalente. Enlace en el que dos átomos comparten dos electrones. (9.4)

Enlace covalente coordinado. Enlace en el que uno de los dos átomos enlazados proporciona el par de electrones; también se llama enlace dativo. (9.9)

Enlace covalente polar. En este enlace, los electrones están más tiempo cerca de uno de los átomos que del otro. (9.5)

Enlace doble. Dos átomos están unidos por medio de dos pares de electrones. (9.4)

Enlace iónico. Fuerza electrostática que mantiene unidos a los iones en un compuesto iónico. (9.2)

Enlace pi (π). Enlace covalente formado por el traslape lateral de los orbitales; su densidad electrónica se concentra arriba y abajo del plano de los núcleos de los átomos que están unidos. (10.5)

Enlace sencillo. Dos átomos se unen a través de un par de electrones. (9.4)

Enlace sigma (σ). Enlace covalente formado por orbitales que se traslapan por los extremos; tienen su densidad electrónica concentrada entre los núcleos de los átomos que se unen. (10.5)

Enlace triple. Dos átomos están unidos a través de tres pares de electrones. (9.4)

Enlaces múltiples. Enlaces formados cuando dos átomos comparten dos o más pares de electrones. (9.4)

Entalpía. Cantidad termodinámica que se utiliza para describir los cambios térmicos que se llevan a cabo a presión constante. (6.3)

Entalpía de disolución (ΔH_{disol}). Calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de disolvente. (6.6)

Entalpía de reacción ($\Delta H_{reacción}$). Diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos. (6.3)

Entalpía estándar de formación (ΔH°_f). Cambio de calor que resulta cuando se forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos en estado estándar. (6.5)

Entalpía estándar de reacción ($\Delta H^{\circ}_{reacción}$). Cambio de entalpía cuando se lleva a cabo una reacción en condiciones estándar. (6.5)

Entropía (*S*). Medida directa de la aleatoriedad o el desorden de un sistema. (18.1)

Entropía estándar de reacción ($\Delta S^\circ_{reacción}$). Cambio de entropía cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones estándar. (18.3)

Enzima. Un catalizador biológico. (13.6)

Equilibrio. Estado en el que no se observan cambios con el paso del tiempo. (14.1)

Equilibrio dinámico. Condición en la que la velocidad de un proceso en una dirección está balanceada exactamente por la velocidad del proceso en dirección inversa. (11.8)

Equilibrio físico. Equilibrio en el que sólo cambian las propiedades físicas. (14.1)

Equilibrio heterogéneo. Estado de equilibrio en el que no todas las especies reaccionantes están en la misma fase. (14.2)

Equilibrio homogéneo. Estado de equilibrio en el que todas las especies reaccionantes están en la misma fase. (14.2)

Equilibrio químico. Estado en el cual se igualan las velocidades de las reacciones directa e inversa. (14.1)

Escala de temperatura absoluta. Escala de temperatura que utiliza el cero absoluto como temperatura mínima. (5.3)

Escala de temperatura Kelvin. Véase escala de temperatura absoluta.

Esmog fotoquímico. Formación de esmog por medio de las reacciones de los escapes de los automóviles en presencia de luz solar. (17.7)

Espectros de emisión. Espectros continuos o de líneas emitidos por las sustancias. (7.3)

Espectros de líneas. Espectros producidos cuando las sustancias absorben o emiten radiación de determinada longitud de onda. (7.3)

Estado (o nivel) basal. Estado de menor energía de un sistema. (7.3)

Estado (o nivel) excitado. Estado que tiene mayor energía que el estado basal. (7.3)

Estado de oxidación. Véase número de oxidación.

Estado de transición. Véase complejo activado.

Estado de un sistema. Valores de todas las variables macroscópicas pertinentes (por ejemplo, composición, volumen, presión y temperatura) de un sistema. (6.7)

Estado estándar. Condición de una atmósfera de presión. (6.5)

Estequiometría. Estudio cuantitativo de los reactivos y productos en una reacción química. (3.8)

Estereoisómeros. Compuestos formados de la misma clase y número de átomos unidos en la misma secuencia pero con una distribución espacial diferente. (22.4)

Ésteres. Compuestos que tienen la fórmula general R′COOR, donde R′ puede ser H, un grupo alquilo o un grupo aromático y R es un grupo alquilo o un grupo aromático. (24.4)

Estratosfera. Región de la atmósfera que se extiende a partir de la troposfera, aproximadamente a 50 km de la Tierra. (17.1)

Estructura de Lewis. Representación de los enlaces covalentes utilizando los símbolos de Lewis. Los pares electrónicos compartidos se representan como líneas o como pares de puntos entre dos átomos, y los pares electrónicos libres se muestran como pares de puntos en los átomos individuales. (9.4)

Estructura resonante. Una de las dos o más estructuras de Lewis alternativas para una molécula específica que no se puede describir completamente con una sola estructura de Lewis. (9.8)

Etapas elementales. Conjunto de reacciones sencillas que representan el progreso de la reacción global a nivel molecular. (13.5)

Éter. Compuesto orgánico que contiene el enlace R-O-R′, donde R y R′ son grupos alquilo y/o aromáticos. (24.4)

Evaporación. Proceso en el que un líquido se transforma en gas. Salida de las moléculas de la superficie de un líquido; también se llama vaporización. (11.8)

Exactitud. La aproximación de una medición al valor real de la cantidad medida. (1.8)

F

Factor de van't Hoff. Relación del número real de partículas en disolución después de la disociación y el número de unidades formulares inicialmente disueltas en la disolución. (12.7)

Familia. Los elementos de una columna de la tabla periódica. (2.4)

Faraday. Carga que contiene 1 mol de electrones, equivalente a 96 485.3 coulombs. (19.4)

Fase. Parte homogénea de un sistema que está en contacto con otras partes del mismo pero separada de ellas por una frontera bien definida. (11.1)

Fem estándar (E°). Diferencia del potencial estándar de reducción de la sustancia que se reduce y el potencial estándar de reducción de la sustancia que se oxida. (19.3)

Ferromagnético. Que lo atrae un imán. Los espines desapareados de una sustancia ferromagnética se alinean en la misma dirección. (20.2)

Fijación de nitrógeno. Conversión de nitrógeno molecular en compuestos nitrogenados. (17.1)

Fisión nuclear. Proceso en el que un núcleo pesado (con número de masa > 200) se divide para formar núcleos más pequeños de masa intermedia y uno o más neutrones. (23.5)

Fórmula empírica. Expresión que muestra los elementos presentes y las relaciones de las diferentes clases de átomos. (2.6)

Fórmula estructural. Fórmula química que muestra cómo están unidos los átomos entre sí, en una molécula. (2.6)

Fórmula molecular. Expresión que muestra los números de átomos exactos de cada elemento en una molécula. (2.6)

Fórmula química. Expresión que muestra la composición química de un compuesto, en términos de los símbolos de los elementos implicados. (2.6)

Fotón. Una partícula de luz. (7.2)

Fracción molar. Relación del número de moles de un componente de una mezcla con el número total de moles de todos los componentes de la misma. (5.6)

Frecuencia (ν). Número de ondas que pasan por un punto específico en la unidad de tiempo. (7.1)

Fuerza electromotriz (fem) (E). Diferencia de voltaje entre electrodos. (19.2)

Fuerzas de dispersión. Fuerzas de atracción que surgen como resultado de dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas; también se denominan fuerzas de London. (11.2)

Fuerzas de van der Waals. Fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión. (11.2)

Fuerzas dipolo-dipolo. Fuerzas que actúan entre moléculas polares. (11.2)

Fuerzas intermoleculares. Fuerzas de atracción que existen entre las moléculas. (11.1)

Fuerzas intramoleculares. Fuerzas que mantienen unidos a los átomos en una molécula. (11.1)

Fuerzas ion-dipolo. Fuerzas que operan entre un ion y un dipolo. (11.2)

Función de estado. Propiedad determinada por el estado del sistema. (6.7)

Fusión nuclear. Combinación de núcleos pequeños para formar núcleos mayores. (23.6)

G

Gas ideal. Gas hipotético cuyo comportamiento presión-volumen-temperatura puede explicarse completamente mediante la ecuación del gas ideal. (5.4)

Gases nobles. Elementos no metálicos del grupo 8A(He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn). (2.4)

Grupo. Los elementos de una columna de la tabla periódica. (2.4)

Grupo funcional. Parte de una molécula que se caracteriza por un acomodo especial de los átomos que es responsable, en gran medida, del comportamiento químico de la molécula base. (24.1)

H

Halógenos. Elementos no metálicos del grupo 7A(F, Cl, Br, I y At). (2.4)

Hibridación. Proceso de mezcla de orbitales atómicos de un átomo (por lo general el átomo central) para formar un conjunto de nuevos orbitales atómicos. (10.4)

Hidratación. Proceso en el que un ion o una molécula se rodea de moléculas de agua acomodadas en una forma específica. (4.1)

Hidratos. Compuestos que tienen un número específico de moléculas de agua unidas a ellos. (2.7)

Hidrocarburo aromático. Hidrocarburo que contiene uno o más anillos bencénicos. (24.1)

Hidrocarburos. Compuestos formados sólo por carbono e hidrógeno. (24.1)

Hidrocarburos alifáticos. Hidrocarburos que no contienen el grupo benceno o el anillo bencénico. (24.1)

Hidrocarburos insaturados. Hidrocarburos que contienen dobles o triples enlaces carbono-carbono. (24.2)

Hidrocarburos saturados. Hidrocarburos que contienen el máximo número de átomos de hidrógeno que se pueden unir con la cantidad de átomos de carbono presentes. (24.2)

Hidrofílico. Atraído por el agua. (12.8)

Hidrofóbico. Que teme al agua. (12.8)

Hidrogenación. Adición de hidrógeno, especialmente a compuestos con dobles y triples enlaces carbono-carbono. (21.2)

Hidrólisis salina. Reacción del anión o del catión, o de ambos, de una sal con agua. (15.10)

Hipótesis. Explicación tentativa para un conjunto de observaciones. (1.3)

Homopolímero. Polímero formado por un solo tipo de monómero. (25.2)

I

Impurezas aceptoras. Impurezas que pueden aceptar electrones en los semiconductores. (20.3)

Impurezas donadoras. Impurezas que aportan electrones de conducción a los semiconductores. (20.3)

Indicadores. Sustancias que presentan colores muy diferentes en medios ácido y básico. (4.7)

Intermediario. Especie que aparece en el mecanismo de una reacción (es decir, en las etapas elementales) pero no en la ecuación global balanceada. (13.5)

Ion. Átomo o grupo de átomos que tiene una carga neta positiva o negativa. (2.5)

Ion complejo. Ion que contiene un catión metálico central unido a una o más moléculas o iones. (16.10)

Ion hidronio. Protón hidratado H_3O^+. (4.3)

Ion monoatómico. Ion que contiene sólo un átomo. (2.5)

Ion poliatómico. Ion que contiene más de un átomo. (2.5)

Iones espectadores. Iones que no se ven implicados en la reacción global. (4.2)

Ionosfera. La capa más alta de la atmósfera. (17.1)

Isoelectrónico. Se dice que los iones o átomos e iones que poseen el mismo número de electrones, y por tanto la misma configuración electrónica del estado basal, son isoelectrónicos. (8.2)

Isómeros estructurales. Moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero diferente estructura. (24.2)

Isómeros geométricos. Compuestos con el mismo tipo y número de átomos y los mismos enlaces químicos pero diferente arreglo espacial; dichos isómeros no pueden interconvertirse sin romper un enlace químico. (22.4)

Isómeros ópticos. Compuestos que son imágenes especulares que no se pueden superponer. (22.4)

Isótopos. Átomos que tienen el mismo número atómico, pero diferentes números de masa. (2.3)

J

Joule (J). Unidad de energía dada por newtons × metros. (5.7)

K

Kelvin. Unidad básica del SI para la temperatura. (1.7)

L

Ley. Enunciado conciso, verbal o matemático, de una relación entre fenómenos que es siempre igual en las mismas condiciones. (1.3)

Ley de acción de masas. Para una reacción reversible en el equilibrio y a temperatura constante, cierta relación de la concentración de reactivos y productos tiene un valor constante, *K* (la constante de equilibrio). (14.1)

Ley de Avogadro. A presión y temperatura constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles del gas presente. (5.3)

Ley de Boyle. El volumen de una cantidad fija de un gas que se mantiene a temperatura constante, es inversamente proporcional a la presión del gas. (5.3)

Ley de Coulomb. La energía potencial entre dos iones es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional a la distancia que las separa. (9.3)

Ley de Charles. El volumen de una cantidad fija de un gas, a presión constante, es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas. (5.3)

Ley de Dalton de las presiones parciales. La presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones que cada uno de los gases ejercería si estuviera solo. (5.6)

Ley de Henry. La solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución. (12.5)

Ley de Hess. Cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio en la entalpía es el mismo independientemente de que la reacción se lleve a cabo en un paso o en un conjunto de ellos. (6.5)

Ley de la conservación de la energía. La cantidad total de energía en el universo es constante. (6.1)

Ley de la conservación de la masa. La materia no se puede crear ni destruir. (2.1)

Ley de las proporciones definidas. Muestras diferentes del mismo compuesto contienen siempre los mismos elementos constituyentes en las mismas proporciones en masa. (2.1)

Ley de las proporciones múltiples. Si dos elementos se pueden combinar para formar más de un tipo de compuesto, las masas de uno de los elementos que se combinan con una masa fija del otro elemento, están en relaciones de números enteros pequeños. (2.1)

Ley de Raoult. La presión parcial del disolvente sobre una disolución está dada por el producto de la presión de vapor del disolvente puro y la fracción molar del disolvente de la disolución. (12.6)

Ley de velocidad. Expresión que relaciona la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y las concentraciones de los reactivos. (13.2)

Leyes de Charles y de Gay-Lussac. Véase ley de Charles.

Ligando. Molécula o ion que está unido al ion metálico de un ion complejo. (22.3)

Litro. Volumen que ocupa un decímetro cúbico. (1.7)

Longitud de enlace. Distancia entre los centros de dos átomos unidos en una molécula. (9.4)

Longitud de onda (λ). Distancia entre dos puntos idénticos de ondas sucesivas. (7.1)

M

Manómetro. Dispositivo empleado para medir la presión de los gases. (5.2)

Masa. Medida de la cantidad de materia que contiene un objeto. (1.6)

Masa atómica. Masa de un átomo en unidades de masa atómica. (3.1)

Masa crítica. Masa mínima de material fisionable que se requiere para generar una reacción nuclear en cadena autosostenida. (23.5)

Masa molar ($\mathcal{M}$). Masa (en gramos o kilogramos) de un mol de átomos, moléculas u otras partículas. (3.2)

Masa molecular. Suma de las masas atómicas (en uma) presentes en la molécula. (3.3)

Materia. Cualquier cosa que ocupa espacio y posee masa. (1.4)

Mecanismo de reacción. Secuencia de pasos elementales que conduce a la formación del producto. (13.5)

Membrana semipermeable. Membrana que permite el paso de moléculas del disolvente

pero impide el paso de moléculas de soluto. (12.6)

Mena. Material de un depósito mineral en forma suficientemente concentrada para permitir la recuperación económica del metal deseado. (20.1)

Mesosfera. La capa más alta de la atmósfera. (17.1)

Metales. Elementos que son buenos conductores de calor y electricidad y tienen tendencia a formar iones positivos en los compuestos iónicos. (2.4)

Metales alcalinos. Los elementos del grupo 1A(Li, Na, K, Rb, Cs y Fr). (2.4)

Metales alcalinotérreos. Los elementos del grupo 2A(Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra). (2.4)

Metales de transición. Elementos que tienen incompletos los subniveles *d* o que forman fácilmente cationes que tienen incompletos los subniveles *d*. (7.9)

Metaloide. Elemento con propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales. (2.4)

Metalurgia. La ciencia y la tecnología de la separación de los metales a partir de sus menas y de las aleaciones que forman. (20.2)

Método científico. Enfoque sistemático de la investigación. (1.3)

Método del mol. Tratamiento para determinar la cantidad de producto formado en una reacción. (3.8)

Mezcla. Combinación de dos o más sustancias en las que cada una conserva su identidad. (1.4)

Mezcla heterogénea. Los componentes individuales de una mezcla permanecen físicamente separados y es posible apreciarlos como tales. (1.4)

Mezcla homogénea. La composición de la mezcla, después de suficiente agitación, es la misma en toda la disolución. (1.4)

Mezcla racémica. Mezcla equimolar de dos enantiómeros. (22.4)

Mineral. Sustancia de origen natural con una composición química promedio. (20.1)

Miscible. Se dice que dos líquidos que son completamente solubles entre sí, en todas proporciones, son miscibles. (12.2)

Modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV). Modelo que explica la distribución geométrica de los pares electrónicos compartidos y no compartidos alrededor de un átomo central en términos de las repulsiones entre los pares de electrones. (10.1)

Moderador. Sustancia que puede reducir la energía cinética de los neutrones. (23.5)

Mol. Cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos hay en exactamente 12 gramos (o 0.012 kilogramos) del isótopo carbono-12. (3.2)

Molalidad. Número de moles de soluto disueltos en un kilogramo de disolvente. (12.3)

Molaridad (*M*). Número de moles de soluto en un litro de disolución. (4.5)

Molécula. Agregado de por lo menos dos átomos con una distribución definida que se mantienen unidos por fuerzas especiales. (2.5)

Molécula diatómica. Molécula formada por dos átomos. (2.5)

Molécula diatómica homonuclear. Molécula diatómica que contiene átomos del mismo elemento. (10.7)

Molécula no polar. Molécula que no posee un momento dipolo. (10.2)

Molécula polar. Molécula que posee un momento dipolo. (10.2)

Molécula poliatómica. Molécula formada por más de dos átomos. (2.5)

Molecularidad de una reacción. Número de moléculas que reaccionan en un paso elemental. (13.5)

Momento dipolo (μ). Producto de la carga por la distancia entre las cargas en una molécula. (10.2)

Monómero. Unidad sencilla que se repite en un polímero. (25.2)

N

Neutrón. Partícula subatómica que no tiene carga eléctrica neta. Su masa es ligeramente mayor que la de un protón. (2.2)

Newton (N). Unidad de fuerza en el SI. (5.2)

No electrólito. Sustancia que cuando se disuelve en agua produce una disolución que no conduce la electricidad. (4.1)

No metales. Elementos que por lo general son malos conductores del calor y la electricidad. (2.4)

No volátil. Que no tiene una presión de vapor medible. (12.6)

Nodo. Punto en el cual la amplitud de la onda es igual a cero. (7.4)

Núcleo. Centro de un átomo. (2.2)

Nucleótido. Unidad que se repite en cada molécula de ADN que consiste en un conjunto de base-desoxirribosa-fosfato. (25.4)

Número atómico (*Z*). Número de protones en el núcleo de un átomo. (2.3)

Número de Avogadro (N_A). 6.022×10^{23}; número de partículas en un mol. (3.2)

Número de coordinación. En una red cristalina se define como el número de átomos (o iones) que rodean un átomo (o ion) (11.4). En los compuestos de coordinación se define como el número de átomos donadores que rodean al átomo metálico central en un complejo. (22.3)

Número de masa (*A*). Número total de neutrones y protones presentes en el núcleo de un átomo. (2.3)

Número de oxidación. Número de cargas que tendría un átomo en una molécula si los electrones fueran transferidos completamente en la dirección indicada por la diferencia de electronegatividades. (4.4)

Números cuánticos. Números que describen la distribución de los electrones en el átomo de hidrógeno, entre otros. (7.6)

O

Onda. Perturbación vibratoria mediante la cual se transmite energía. (7.1)

Onda electromagnética. Onda que tiene un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético. (7.1)

Orbital. Véase orbital atómico y orbital molecular.

Orbital atómico. Función de onda (Ψ) de un electrón en un átomo. (7.5)

Orbital molecular. Orbital que resulta de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se unen. (10.6)

Orbital molecular de antienlace. Orbital molecular que tiene mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos de los que proviene. (10.6)

Orbital molecular de enlace. Orbital molecular que tiene menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos de los que proviene. (10.6)

Orbital molecular pi. Orbital molecular en el que la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de la línea que une los dos núcleos de los átomos unidos. (10.6)

Orbital molecular sigma. Orbital molecular cuya densidad electrónica está concentrada alrededor de una línea entre los dos núcleos que se unen. (10.6)

Orbitales degenerados. Orbitales que tienen la misma energía. (7.8)

Orbitales híbridos. Orbitales atómicos que se obtienen cuando se combinan dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo. (10.4)

Orbitales moleculares deslocalizados. Orbitales moleculares que no se encuentran confinados entre dos átomos adyacentes unidos entre sí, sino que en realidad se extienden sobre tres o más átomos. (10.8)

Orden de enlace. Diferencia entre el número de electrones que están en los orbitales moleculares de enlace y los que están en los orbitales moleculares de antienlace, dividida entre dos. (10.7)

Orden de reacción. Suma de las potencias a las cuales aparecen elevadas las concentraciones de todos los reactivos en la ley de la velocidad. (13.2)

Ósmosis. Movimiento neto de las moléculas del disolvente a través de una membrana semipermeable desde el disolvente puro o de una disolución diluida hacia una disolución más concentrada. (12.6)

Oxiácido. Ácido que contiene hidrógeno, oxígeno y otro elemento (el elemento central). (2.7)

Oxianión. Anión que se forma a partir de un oxiácido. (2.7)

Óxido anfótero. Óxido que presenta propiedades tanto ácidas como básicas. (8.6)

P

Par conjugado ácido-base. Un ácido y su base conjugada o una base y su ácido conjugado. (15.1)

Par iónico. Especie constituida por lo menos por un catión y un anión que se mantienen unidos mediante fuerzas electrostáticas. (12.7)

Paramagnético. Que lo atrae un imán. Una sustancia paramagnética contiene uno o más electrones desapareados. (7.8)

Pares libres. Electrones de valencia que no están implicados en la formación de enlaces covalentes. (9.4)

Partículas alfa. Véase rayos alfa.

Partículas beta. Véase rayos beta.

Pascal (Pa). Presión de un newton por metro cuadrado (1 N/m^2). (5.2)

Paso determinante de la velocidad. El paso más lento en la secuencia de etapas que conducen a la formación de productos. (13.5)

Periodo. Línea horizontal en la tabla periódica. (2.4)

Peso. Fuerza que ejerce la gravedad sobre un objeto. (1.7)

pH. Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. (15.3)

Pirometalurgia. Procesos metalúrgicos que se llevan a cabo a altas temperaturas. (20.2)

Plasma. Mezcla gaseosa de iones positivos y electrones. (23.6)

Polarímetro. Instrumento que se utiliza para medir la rotación de la luz polarizada provocada por los isómeros ópticos. (22.4)

Polarizabilidad. Facilidad con que se puede distorsionar la densidad electrónica de un átomo (o molécula). (11.2)

Polímero. Compuesto que se distingue por su alta masa molar que puede llegar a miles o millones de gramos y está formado por muchas unidades que se repiten. (25.1)

Porcentaje de composición en masa. Porcentaje en masa de cada elemento que forma un compuesto. (3.5)

Porcentaje de ionización. Relación de la concentración del ácido ionizado en el equilibrio y la concentración inicial del ácido. (15.5)

Porcentaje de rendimiento. Relación del rendimiento real y el rendimiento teórico, multiplicada por 100. (3.10)

Positrón. Partícula que tiene la misma masa que el electrón, pero tiene una carga +1. (23.1)

Potencial estándar de reducción. Voltaje medido cuando se lleva a cabo una reducción en el electrodo y todos los solutos son 1 *M* y todos los gases están a 1 atm. (19.3)

Precipitado. Sólido insoluble que se separa de la disolución. (4.2)

Precisión. Aproximación en la concordancia de dos o más mediciones de la misma cantidad. (1.8)

Presión. Fuerza aplicada por unidad de área. (5.2)

Presión atmosférica estándar (1 atm). Presión que mantiene una columna de mercurio exactamente a una altura de 76 cm a 0°C a nivel del mar. (5.2)

Presión atmosférica. Presión ejercida por la atmósfera terrestre. (5.2)

Presión crítica. Presión mínima necesaria para que se realice la licuefacción a la temperatura crítica. (11.8)

Presión de vapor en equilibrio. La presión de vapor medida, a cierta temperatura, en el equilibrio dinámico de condensación y evaporación. (11.8)

Presión osmótica (π). Presión que se requiere para detener la ósmosis. (12.6)

Presión parcial. Presión de uno de los componentes en una mezcla de gases. (5.6)

Primera ley de la termodinámica. La energía se puede convertir de una forma a otra, pero no puede crearse ni destruirse. (6.7)

Principio de Aufbau. Del mismo modo que se agregan los protones de uno en uno al núcleo para construir los elementos, los electrones se agregan de manera semejante a los orbitales atómicos. (7.9)

Principio de exclusión de Pauli. En un átomo no es posible que dos electrones tengan los cuatro números cuánticos iguales. (7.8)

Principio de incertidumbre de Heisenberg. Es imposible conocer simultáneamente y con certeza tanto el momento como la posición de una partícula. (7.5)

Principio de Le Châtelier. Si se aplica una fuerza externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se adaptará de tal manera que anule parcialmente el efecto de la fuerza para alcanzar una nueva posición de equilibrio. (14.5)

Proceso cloro-álcali. Producción de cloro gaseoso mediante la electrólisis de una disolución acuosa de NaCl. (21.6)

Proceso exotérmico. Proceso que libera calor hacia los alrededores. (6.2)

Procesos endotérmicos. Procesos que absorben calor de los alrededores. (6.2)

Producto. Sustancia formada como resultado de una reacción química. (3.7)

Producto de solubilidad (K_{ps}). Producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio. (16.6)

Propiedad extensiva. Propiedad que depende de la cantidad de materia considerada. (1.6)

Propiedad física. Cualquier propiedad de una sustancia que se puede observar sin transformarla en otra sustancia. (1.6)

Propiedad intensiva. Propiedad que no depende de la cantidad de materia considerada. (1.6)

Propiedad química. Cualquier propiedad de una sustancia que no puede estudiarse sin la conversión de dicha sustancia en otra. (1.6)

Propiedades coligativas. Propiedades de las disoluciones que dependen del número de partículas de soluto en disolución y no de la naturaleza de las partículas del soluto. (12.6)

Propiedades macroscópicas. Propiedades que se pueden medir directamente. (1.7)

Propiedades microscópicas. Propiedades que no se pueden medir directamente sin la ayuda de un microscopio u otro instrumento especial. (1.7)

Proteína desnaturalizada. Proteína que no presenta la actividad biológica normal. (25.3)

Protón. Partícula subatómica que tiene una carga eléctrica positiva unitaria. La masa de un protón es aproximadamente 1 840 veces la de un electrón. (2.2)

Puente de hidrógeno. Tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre un átomo de hidrógeno unido a un átomo de un elemento muy electronegativo (F, N, O) y otro átomo de uno de los tres elementos electronegativos. (11.2)

Punto de congelación. Temperatura a la que coexisten en equilibrio las fases sólida y líquida de una sustancia. (11.8)

Punto de ebullición. Temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido iguala la presión atmosférica externa. (11.8)

Punto de equivalencia. Punto en el que un ácido ha reaccionado completamente con una base, o ha sido neutralizado por ésta. (4.7)

Punto de fusión. Temperatura a la que coexisten en equilibrio la fase sólida y la fase líquida. (11.8)

Punto final. pH al que cambia de color el indicador. (16.5)

Punto triple. Punto en el que están en equilibrio los estados de vapor, líquido y sólido de una sustancia. (11.9)

Q

Química. Estudio de la materia y de sus cambios. (1.1)

Química orgánica. Rama de la química que estudia los compuestos del carbono. (24.1)

Quiral. Compuestos o iones que no son superponibles con su imagen especular. (22.4)

R

Radiación. Emisión y transmisión de energía a través del espacio, en forma de partículas u ondas. (2.2)

Radiación electromagnética. Emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. (7.1)

Radiactividad. Ruptura espontánea de un átomo que emite partículas o radiación. (2.2)

Radical. Cualquier fragmento neutro de una molécula que contenga un electrón desapareado. (23.8)

Radio atómico. Mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos adyacentes del mismo elemento de un metal. Para elementos que existen como unidades diatómicas, el radio atómico es la mitad de la distancia entre los núcleos de los dos átomos en una molécula específica. (8.3)

Radio iónico. Radio de un catión o un anión medido en un compuesto iónico. (8.3)

Raíz de la velocidad cuadrática media (rms) (u_{rms}). Medida de la velocidad molecular promedio a una temperatura determinada. (5.7)

Rayos alfa (α). Iones helio con carga positiva de +2. (2.2)

Rayos beta (β). Electrones. (2.2)

Rayos gamma (γ). Radiación de alta energía. (2.2)

Reacción ácido-base. Reacción entre un ácido y una base. (4.3)

Reacción bimolecular. Etapa elemental que implica dos moléculas. (13.5)

Reacción de adición. Reacción en la que una molécula se adiciona a otra. (24.2)

Reacción de combinación. Reacción en la que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto. (4.4)

Reacción de condensación. Reacción en la cual se combinan dos moléculas pequeñas para formar una molécula grande. El agua es, invariablemente, uno de los productos de dichas reacciones. (24.4)

Reacción de descomposición. Ruptura de un compuesto en dos o más componentes. (4.4)

Reacción de desplazamiento. Un átomo o un ion de un compuesto se reemplaza por un átomo o un ion de otro elemento. (4.4)

Reacción de desproporción. Reacción en la que un elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce. (4.4)

Reacción de neutralización. Reacción entre un ácido y una base. (4.3)

Reacción de oxidación. Semirreacción que implica pérdida de electrones. (4.4)

Reacción de oxidación-reducción. Reacción que implica la transferencia de electrones o el cambio en el estado de oxidación de los reactivos. (4.4)

Reacción de precipitación. Reacción que tiene como resultado la formación de un precipitado. (4.2)

Reacción de primer orden. Reacción cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia. (13.3)

Reacción de reducción. Semirreacción que implica ganancia de electrones. (4.4)

Reacción de segundo orden. Reacción cuya velocidad depende de la concentración de un reactivo elevada a la segunda potencia o bien de las concentraciones de dos reactivos diferentes, cada una elevada a la primera potencia. (13.3)

Reacción de sustitución. Reacción en la que un átomo o grupo de átomos reemplaza un átomo o grupo de átomos de otra molécula. (24.3)

Reacción nuclear en cadena. Secuencia de reacciones de fisión nuclear que se mantiene a sí misma. (23.5)

Reacción química. Proceso durante el cual una sustancia (o sustancias) cambian para formar una o más sustancias nuevas. (3.7)

Reacción redox. Reacción en la que hay transferencia de electrones o cambio en los números de oxidación de las sustancias que toman parte en ella. (4.4)

Reacción reversible. Reacción que puede ocurrir en ambas direcciones. (4.1)

Reacción termolecular. Paso elemental que implica tres moléculas. (13.5)

Reacción unimolecular. Paso elemental en el que sólo participa una molécula de reactivo. (13.5)

Reacciones de semicelda. Reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos. (19.2)

Reacciones termonucleares. Reacciones de fusión nuclear que se llevan a cabo a temperaturas muy elevadas. (23.6)

Reactivo limitante. Reactivo que se consume primero en una reacción. (3.9)

Reactivos. Sustancias de las que se parte en una reacción química. (3.7)

Reactivos en exceso. Uno o más reactivos presentes en cantidades superiores a las necesarias para reaccionar con la cantidad del reactivo limitante. (3.9)

Reactor regenerador. Reactor nuclear que produce más material fisionable del que utiliza. (23.5)

Regla de Hund. La distribución más estable de electrones en los subniveles es la que corresponde al máximo número de espines paralelos. (7.8)

Regla del octeto. Un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar enlaces hasta estar rodeado por ocho electrones de valencia. (9.4)

Relaciones diagonales. Semejanzas entre pares de elementos que pertenecen a diferentes grupos y periodos de la tabla periódica. (8.6)

Rendimiento real. Cantidad de producto obtenido realmente en una reacción. (3.10)

Rendimiento teórico. Cantidad de producto que se predice por medio de la ecuación balanceada cuando ha reaccionado todo el reactivo limitante. (3.10)

Resonancia. El uso de dos o más estructuras de Lewis para representar una molécula específica. (9.8)

S

Sal. Compuesto iónico formado por un catión diferente a H^+ y un anión diferente a OH^- o O^{2-}. (4.3)

Saponificación. Manufactura de jabón. (24.4)

Segunda ley de la termodinámica. La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y permanece constante en un proceso en equilibrio. (18.2)

Semiconductores. Elementos que normalmente no conducen la electricidad pero que incrementan su conductividad cuando se les aumenta la temperatura o se les adiciona ciertas impurezas. (20.3)

Semiconductores tipo-*n*. Semiconductores que contienen impurezas donadoras. (20.3)

Semiconductores tipo-*p*. Semiconductores que contienen impurezas aceptoras. (20.3)

Semirreacción. Reacción que muestra explícitamente los electrones implicados en la oxidación o en la reducción. (4.4)

Serie actínida. Elementos que tienen incompleto el subnivel 5*f* o que fácilmente forman cationes con el subnivel 5*f* incompleto. (7.9)

Serie de actividad. Resumen de los resultados de muchas posibles reacciones de desplazamiento. (4.4)

Serie de decaimiento radiactivo. Secuencia de reacciones nucleares que tiene como resultado la formación de un isótopo estable. (23.3)

Serie de las tierras raras. Véase serie lantánida.

Serie espectroquímica. Lista de ligandos ordenados de acuerdo con su capacidad para desdoblar la energía de los orbitales *d*. (22.5)

Serie lantánida (tierras raras). Elementos que tienen incompletos los subniveles 4*f*, o que fácilmente forman cationes que tienen el subnivel 4*f* incompleto. (7.9)

Símbolo de puntos de Lewis. Símbolo de un elemento con uno o más puntos que representan el número de electrones de valencia de un átomo del elemento. (9.1)

Sistema. Parte específica del universo bajo estudio. (6.2)

Sistema abierto. Sistema que puede intercambiar masa y energía (por lo general en forma de calor) con sus alrededores. (6.2)

Sistema aislado. Sistema que no permite la transferencia de masa ni de energía hacia ni desde sus alrededores. (6.2)

Sistema cerrado. Sistema que permite el intercambio de energía (por lo general en forma de calor) pero no permite el intercambio de masa con los alrededores. (6.2)

Sistema Internacional de Unidades (SI). Sistema de unidades que se basa en las unidades métricas. (1.7)

Sobreenfriamiento. Enfriamiento de un líquido por debajo de su punto de congelación sin formar el sólido. (11.8)

Sobrevoltaje. Diferencia entre el potencial del electrodo y el voltaje real requerido para provocar la electrólisis. (19.8)

Sólido amorfo. Sólido que carece de organización tridimensional regular de sus átomos o moléculas. (11.7)

Sólido cristalino. Sólido que posee un alto grado de orden; sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas. (11.4)

Solubilidad. Máxima cantidad de soluto que se puede disolver en una determinada cantidad de disolvente a una temperatura específica. (4.2)

Solubilidad molar. Número de moles de soluto en un litro de una disolución saturada (mol/L). (16.6)

Soluto. Sustancia presente en menor cantidad en una disolución. (4.1)

Solvatación. Proceso en el cual un ion o una molécula es rodeado por moléculas del disolvente distribuidas de una manera específica. (12.2)

Sublimación. Proceso en el que las moléculas pasan directamente de la fase sólida a la fase de vapor. (11.8)

Sustancia. Forma de materia que tiene una composición definida o constante (número y clase de unidades básicas presentes) y propiedades que la distinguen. (1.4)

T

Tabla periódica. Distribución tabular de los elementos. (2.4)

Temperatura crítica. Temperatura arriba de la cual no se licua un gas. (11.8)

Temperatura y presión estándar (TPE). 0°C y 1 atm. (5.4)

Tensión superficial. Cantidad de energía que se requiere para extender o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área. (11.3)

Teoría. Principio unificador que explica un conjunto de hechos y las leyes en que se basan. (1.3)

Teoría cinética molecular de los gases. Tratamiento del comportamiento de los gases en función del movimiento aleatorio de las moléculas. (5.7)

Teoría de las bandas. Los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de las "bandas" formadas por el traslape de los orbitales moleculares. (20.3)

Tercera ley de la termodinámica. La entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura de cero absoluto. (18.3)

Termodinámica. Estudio científico de la interconversión del calor y otras formas de energía. (6.7)

Termoquímica. Estudio de los cambios de calor en las reacciones químicas. (6.2)

Termosfera. Región de la atmósfera en la que la temperatura aumenta continuamente con la altura. (17.1)

Titulación. Adición gradual de una disolución de concentración exactamente conocida a otra disolución de concentración desconocida hasta que se completa la reacción química entre ellas. (4.7)

Trabajo. Cambio de energía dirigida que resulta de un proceso. (6.1)

Transmutación nuclear. Cambio que experimenta un núcleo como resultado del bombardeo con neutrones u otras partículas. (23.1)

Trazadores. Isótopos, especialmente los isótopos radiactivos, que se utilizan para seguir la trayectoria de los átomos de un elemento en un proceso químico o biológico. (23.7)

Troposfera. Capa de la atmósfera que contiene aproximadamente 80% de la masa total del aire y prácticamente todo el vapor de agua de la atmósfera. (17.1)

U

Unidad de masa atómica (uma). Masa exactamente igual a $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de carbono-12. (3.1)

V

Velocidad de reacción. Cambio en las concentraciones de reactivos o productos respecto del tiempo. (13.1)

Vida media ($t_{\frac{1}{2}}$) Tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su concentración inicial. (13.3)

Vidrio. Producto ópticamente transparente obtenido de la fusión de materiales inorgánicos, que se ha enfriado a un estado rígido sin cristalizar. (11.7)

Viscosidad. Medida de la resistencia de un líquido a fluir. (11.3)

Volátil. Que tiene una presión de vapor medible. (12.6)

Voltaje de celda. Diferencia del potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de una celda electroquímica. (19.2)

Volumen. La longitud elevada al cubo. (1.6)

Respuestas a los problemas con número par

Capítulo 1

1.4 *a*) Hipótesis. *b*) Ley. *c*) Teoría. **1.12** *a*) Cambio físico. *b*) Cambio químico. *c*) Cambio físico. *d*) Cambio químico. *e*) Cambio físico. **1.14** *a*) K. *b*) Sn. *c*) Cr. *d*) B. *e*) Ba. *f*) Pu. *g*) S. *h*) Ar. *i*) Hg. **1.16** *a*) Mezcla homogénea. *b*) Elemento. *c*) Compuesto. *d*) Mezcla homogénea. *e*) Mezcla heterogénea. *f*) Mezcla homogénea. *g*) Mezcla heterogénea. **1.22** 1.30×10^3 g. **1.24** *a*) 41°C. *b*) 11.3°F. *c*) 1.1×10^{4}°F. **1.26** *a*) −196°C. *b*) −269°C. *c*) 328°C. **1.30** *a*) 0.0152. *b*) 0.0000000778. **1.32** *a*) 1.8×10^{-2}. *b*) 1.14×10^{10}. *c*) -5×10^4. *d*) 1.3×10^3. **1.34** *a*) Uno. *b*) Tres. *c*) Tres. *d*) Cuatro. *e*) Dos o tres. *f*) Uno. *g*) Uno o dos. **1.36** *a*) 1.28. *b*) 3.18×10^{-3} mg. *c*) 8.14×10^7 dm. **1.38** *a*) 1.10×10^8 mg. *b*) 6.83×10^{-5} m^3 **1.40** 3.1557×10^7 s. **1.42** *a*) 81 in/s. *b*) 1.2×10^2 m/min. *c*) 7.4 km/hr **1.44** 88 km/hr. **1.46** 3.7×10^{-3} g Pb. **1.48** *a*) 8.56°C. *b*) −459.67°F. *c*) 7.12×10^{-5} m^3. *d*) 7.2×10^3 L. **1.50** 6.25×10^{-4} g/cm^3. **1.52** *a*) Químico. *b*) Químico. *c*) Físico. *d*) Físico. *e*) Químico. **1.54** 2.6 g/cm^3. **1.56** 0.882 cm. **1.58** 767 mph. **1.60** El líquido debe ser menos denso que el hielo; temperatura menor a 0°C. **1.62** 2.3×10^3 cm^3. **1.64** 6.3¢. **1.66** 73°S. **1.68** *a*) 8.6×10^3 L de aire/día. *b*) 0.018 L de CO/día. **1.70** 5.5×10^{10} L de agua de mar. **1.72** 7.0×10^{20} L. **1.74** 9.0×10^1 lb; 41 kg. **1.76** O: 4.0×10^4 g; C: 1.1×10^4 g; H: 6.2×10^3 g; N: 2×10^3 g; Ca: 9.9×10^2 g; P: 7.4×10^2 g. **1.78** 4.6×10^{2}°C; 8.6×10^{2}°F. **1.80** \$9.0 $\times 10^{11}$. **1.82** 5.4×10^{22} átomos de Fe. **1.84** 36 veces. **1.86** 1.450×10^{-2} mm. **1.88** 1.3×10^3 mL. **1.90** 2.5 nm. **1.92** *a*) \$3.06 $\times 10^{-3}$/L. *b*) 5.5¢. **1.94** *a*) 5.0×10^{14} kg; 5.5×10^{11} toneladas; 4×10^3 m.

Capítulo 2

2.8 0.12 mi. **2.14** 145. **2.16** N(7,8,7); S(16,17,16); Cu(29,34,29); Sr(38,46,38); Ba(56,74,56); W(74,112,74); Hg(80,122,80). **2.18** *a*) ${}^{186}_{76}W$. *b*) ${}^{201}_{80}Hg$. **2.24** *a*) El carácter metálico aumenta hacia abajo en un grupo. *b*) El carácter metálico disminuye de izquierda a derecha. **2.26** F y Cl; Na y K; P y N. **2.32** *a*) H_2 y F_2. *b*) HCl y CO. *c*) S_8 y P_4. *d*) H_2O y $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa). **2.34** (protones, electrones): K^+(19,18); Mg^{2+}(12,10); Fe^{3+}(26,23); Br^-(35,36); Mn^{2+}(25,23); C^{4-}(6,10); Cu^{2+}(29,27). **2.42** *a*) $AlBr_3$. *b*) $NaSO_2$. *c*) N_2O_5. *d*) $K_2Cr_2O_7$. **2.44** C_2H_6O. **2.46** Iónicos: NaBr, BaF_2, CsCl. Moleculares: CH_4, CCl_4, ICl, NF_3. **2.54** *a*) Hipoclorito de potasio. *b*) Carbonato de plata. *c*) Ácido nitroso. *d*) Permanganato de potasio. *e*) Clorato de cesio. *f*) Sulfato de potasio y amonio. *g*) Óxido de hierro(II). *h*) Óxido de hierro(III). *i*) Cloruro de titanio(IV). *j*) Hidruro de sodio. *k*) Nitruro de litio. *l*) Óxido de sodio. *m*) Peróxido de sodio. **2.56** *a*) CuCN. *b*) $Sr(ClO_2)_2$. *c*) $HBrO_4$. *d*) HI. *e*) $Na_2(NH_4)PO_4$. *f*) $PbCO_3$. *g*) SnF_2. *h*) P_4S_{10}. *i*) HgO. *j*) Hg_2I_2. *k*) SeF_6. **2.58** C-12 y C-13. **2.60** I^-. **2.62** El NaCl es un compuesto iónico. **2.64** Elementos: *b*), *c*), *e*), *f*), *g*), *j*), *k*). Moléculas: *b*), *f*), *g*), *k*). Compuestos: *i*), *l*). Compuestos y moléculas: *a*), *d*), *h*). **2.66** *a*) CO_2 (sólido). *b*) NaCl. *c*) N_2O. *d*) $CaCO_3$. *e*) CaO. *f*) $Ca(OH)_2$. *g*) $NaHCO_3$. *h*) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. *i*) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. *j*) $Mg(OH)_2$. **2.68** *a*) Compuestos iónicos formados entre elementos metálicos y no metálicos. *b*) Metales de transición. **2.70** ${}^{23}Na$. **2.72** Hg y Br_2. **2.74** H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. **2.76** No son reactivos. He, Ne y Ar son inertes químicamente. **2.78** El Ra es uno de los productos del decaimiento del U-238. **2.80** Argentina. **2.82** *a*) NaH, hidruro de sodio. *b*) B_2O_3, trióxido de diboro. *c*) Na_2S, sulfuro de sodio. *d*) AlF_3, fluoruro de aluminio. *e*) OF_2, difluoruro de oxígeno. *f*) $SrCl_2$, cloruro de estroncio.

Capítulo 3

3.6 92.5%. **3.8** 5.1×10^{24} uma. **3.12** 5.82×10^3 años-luz. **3.14** 9.96×10^{-15} mol Co. **3.16** 3.01×10^3 g Au. **3.18** *a*) 1.244×10^{-22} g/átomos de As. *b*) 9.746×10^{-23} g/átomos de Ni. **3.20** 2.98×10^{22} átomos de Cu. **3.22** Pb. **3.24** *a*) 73.89 g. *b*) 76.15 g. *c*) 119.37 g. *d*) 176.12 g. *e*) 101.11 g. *f*) 100.95 g. **3.26** 6.69×10^{21} moléculas de C_2H_6. **3.28** N: 3.37×10^{26} átomos; C: 1.69×10^{26} átomos; O: 1.69×10^{26} átomos; H: 6.74×10^{26} átomos. **3.30** 8.56×10^{22} moléculas. **3.34** 7. **3.40** C: 10.06%; H: 0.8442%; Cl: 89.07%. **3.42** NH_3. **3.44** $C_2H_3NO_5$. **3.46** 39.3 g S. **3.48** 5.97 g F. **3.50** a) CH_2O. *b*) KCN. **3.52** $C_5H_8O_4$ NNa. **3.58** *a*) $2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$; *b*) $2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2$; *c*) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$; *d*) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$; *e*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$; *f*) $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$; *g*) $2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$; *h*) $2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$; *i*) $CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$; *j*) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$; *k*) $Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$; *l*) $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$; *m*) $S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$; *n*) $2NH_3 + 3CuO \longrightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$. **3.62** 1.01 mol Cl_2. **3.64** 78.3 g $NaHCO_3$. **3.66** 0.324 L. **3.68** 0.294 mol KCN. **3.70** 20 g N_2O. **3.72** 18.0 g O_2. **3.76** 0.709 g NO_2; 6.9×10^{-3} mol NO. **3.78** HCl; 23.4 g. **3.82** *a*) 7.05 g. *b*) 92.9%. **3.84** 3.47×10^3 g. **3.86** Cl_2O_7. **3.88** *a*) 0.212 mol. *b*) 0.424 mol. **3.90** 18. **3.92** 2.4×10^{23} átomos. **3.94** 65.4 uma. Zn. **3.96** 89.6%. **3.98** $C_6H_{12}O_6$. **3.100** Cr. **3.102** 1.6×10^4 g/mol. **3.104** NaCl: 32.17%; Na_2SO_4: 20.09%; $NaNO_3$: 47.75%. **3.106** Ca: 38.76%; P: 19.97%; O: 41.27%. **3.108** Sí. **3.110** 2.01×10^{21} moléculas. **3.112** 16.00 uma. **3.114** *e*). **3.116** $PtCl_2$; $PtCl_4$. **3.118** *a*) Mn_3O_4. *b*) $3MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$. **3.120** 6.1×10^5 toneladas. **3.122** Mg_3N_2 (nitruro de magnesio). **3.124** PbC_8H_{20}. **3.126** *a*) 4.3×10^{22} átomos. *b*) 1.6×10^2 pm. **3.128** 28.97 g/mol. **3.130** 3.1×10^{23} moléculas/mol. **3.132** 9.09×10^2 kg. $C_3H_8 + 3H_2O \longrightarrow 3CO + 7H_2$.

Capítulo 4

4.8 *a*) Electrólito fuerte. *b*) No electrólito. *c*) Electrólito débil. *d*) Electrólito fuerte. **4.10** *b*) y *c*). **4.12** El HCl no se ioniza en benceno. **4.16** *a*) Insoluble. *b*) Soluble. *c*) Soluble. *d*) Insoluble. *e*) Soluble. **4.20** *a*) Al agregar iones cloruro. *b*) Al agregar iones sulfato. *c*) Al agregar iones carbonato. *d*) Al agregar iones sulfato. **4.28** *a*) Base de Brønsted. *b*) Base de Brønsted. *c*) Ácido de Brønsted. *d*) Base de Brønsted y ácido de Brønsted. **4.30** *a*) $CH_3COOH + K^+ + OH^- \longrightarrow K^+ + CH_3COO^- + H_2O$; $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$. *b*) $H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O$; $H_2CO_3 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O$. *c*) $2H^+ + 2NO_3^- + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^- + 2H_2O$; $2H^+ + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O$. **4.40** *a*) Fe $\longrightarrow$

$Fe^{3+} + 3e^-$; $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$. Agente oxidante: O_2, agente reductor: Fe. *b)* $2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: Cl_2, agente reductor: Br^-. *c)* $Si \longrightarrow Si^{4+} + 4e^-$; $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$. Agente oxidante: F_2, agente reductor: Si. *d)* $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: Cl_2, agente reductor: H_2. **4.42** *a)* +5. *b)* +1. *c)* +3. *d)* +5. *e)* +5. *f)* −2. *g)* +3. *h)* +6. **4.44** Todos son cero. **4.46** *a)* −3. *b)* $-\frac{1}{2}$. *c)* −1. *d)* +4. *e)* +3. *f)* −2. *g)* +3. *h)* +6. **4.48** Li y Ca. **4.50** *a)* No hay reacción. *b)* No hay reacción. *c)* $Mg + CuSO_4 \longrightarrow MgSO_4 + Cu$. *d)* $Cl_2 + 2KBr \longrightarrow Br_2 + 2KCl$. **4.52** *a)* Combinación. *b)* Descomposición. *c)* Desplazamiento. *d)* Desproporción. **4.56** Disolver 15.0 g de $NaNO_3$ en agua suficiente para obtener 250 mL. **4.58** 10.8 g. **4.60** *a)* 1.37 *M*. *b)* 0.426 *M*. *c)* 0.716 *M*. **4.62** *a)* 6.50 g. *b)* 2.45 g. *c)* 2.65 g. *d)* 7.36 g. *e)* 3.95 g. **4.66** 0.0433 *M*. **4.68** 126 mL. **4.70** 1.09 *M*. **4.74** 35.72%. **4.76** 2.31×10^{-4} *M*. **4.80** *a)* 6.00 mL. *b)* 8.00 mL. **4.84** 9.43×10^{-3} g. **4.86** 0.06020 *M*. **4.88** 5.40%. **4.90** 0.231 mg. **4.92** *i)* Sólo el oxígeno mantiene la combustión. *ii)* Sólo CO_2 reacciona con $Ca(OH)_2$ para formar $CaCO_3$ (precipitado blanco). **4.94** 1.26 *M*. **4.96** 0.171 *M*. **4.98** 0.115 *M*. **4.100** Ag: 1.25 g; Zn: 2.12 g. **4.102** 0.0722 *M* NaOH. **4.104** 24.0 g/mol; Mg. **4.106** 1.73 *M*. **4.108** El $KMnO_4$ sólo oxida al Fe(II) y la disolución cambia de color púrpura a incolora. **4.110** Los iones se eliminan a medida que precipita el $BaSO_4$. **4.112** *a)* Prueba de conductividad. *b)* Sólo el NaCl reacciona con $AgNO_3$ para formar el precipitado de AgCl. **4.114** El ion Cl^- no puede aceptar ningún electrón. **4.116** La reacción es muy violenta. **4.118** Utilice bicarbonato de sodio: $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$. El NaOH es una sustancia cáustica e insegura para utilizarse de esta forma. **4.120** *a)* Conductividad. La reacción con $AgNO_3$ para formar AgCl. *b)* Soluble en agua. No electrólito. *c)* Posee propiedades ácidas. *d)* Soluble. Reacciona con ácidos para formar CO_2. *e)* Soluble, electrólito fuerte. Reacciona con ácidos para formar CO_2. *f)* Electrólito débil y ácido débil. *g)* Soluble en agua. Reacciona con NaOH para producir el precipitado de $Mg(OH)_2$. *h)* Electrólito fuerte y base fuerte. *i)* Olor característico. Electrólito débil y base débil. *j)* Insoluble. Reacciona con ácidos. *k)* Insoluble. Reacciona con ácidos para formar CO_2. **4.122** NaCl: 43.97%; KCl: 56.03%. **4.124** 1.33 g. **4.126** 55.80%. **4.128** *a)* 1.40 *M*. *b)* 4.96 g. **4.130** *a)* Precipitación: $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$; ácido-base: $Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O$; redox: $MgCl_2 \longrightarrow Mg + Cl_2$. *b)* El NaOH es más caro que el CaO. *c)* La dolomita proporciona Mg adicional. **4.132** *b)* 97.99%. **4.134** Cero. **4.136** 0.224%. **4.138** *a)* $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$. *b)* $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$. *c)* $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. *d)* $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. **4.140** Debido a que el volumen depende de la cantidad de sólido disuelto. **4.142** Sí.

Capítulo 5

5.14 0.797 atm; 80.8 kPa. **5.18** 53 atm. **5.20** *a)* 0.69 L. *b)* 61 atm. **5.22** 1.3×10^2 K. **5.24** ClF_3. **5.30** 6.2 atm. **5.32** 745 K. **5.34** 1.9 atm. **5.36** 0.82 L. **5.38** 33.6 mL. **5.40** 6.1×10^{-3} atm. **5.42** 35.0 g/mol. **5.44** N_2: 2.1×10^{22}; O_2: 5.7×10^{21}; Ar: 3×10^{20}. **5.46** 2.98 g/L. **5.48** SF_4. **5.50** $M + 3HCl \longrightarrow 1.5H_2 + MCl_3$; M_2O_3, $M_2(SO_4)_3$. **5.52** 2.84×10^{-2} mol CO_2; 94.7%. **5.54** 1.71×10^3 L. **5.56** N_2: 0.80; O_2: 0.20. **5.58** *a)* 0.89 atm. *b)* 1.4 L. **5.60** 349 mmHg. **5.62** 19.8 g. **5.64** H_2: 650 mmHg; N_2: 217 mmHg. **5.72** N_2: 472 m/s; O_2: 441 m/s; O_3: 360 m/s. **5.74** 2.8 m/s. **5.80** No. **5.82** Ne. **5.84** C_6H_6. **5.86** 445 mL. **5.88** *a)* 9.53 atm. *b)* El $Ni(CO)_4$ se descompone para formar CO, que aumenta la presión. **5.90** 1.30×10^{22} moléculas: CO_2, O_2, N_2, H_2O. **5.92** 5.25×10^{18} kg. **5.94** 0.0701 *M*. **5.96** He: 0.16 atm; Ne: 2.0 atm. **5.98** El HCl se disuelve en el agua y crea un vacío parcial. **5.100** 7. **5.102** *a)* 61.2 m/s. *b)* 4.58×10^{-4} s. *c)* 366.1 m/s. **5.104** 2.09×10^4 g; 1.58×10^4 L. **5.106** Mayor presión parcial dentro de una bolsa de papel. **5.108** Para igualar la presión a medida que la cantidad de tinta disminuye. **5.110** 0.0821 L · atm/K · mol. **5.112** C_6H_6. **5.114** La baja presión atmosférica originó que los gases perjudiciales (CO, CO_2 y CH_4) salieran de la mina y el hombre se asfixió. **5.116** *a)* 4.90 L. *b)* 6.0 atm. *c)* 1 atm. **5.118** *a)* 5×10^{-22} atm. *b)* 5×10^{20} L. **5.120** 91%. **5.122** 1.7×10^{12} moléculas. **5.124** NO_2. **5.126** 3.5×10^{-30} J. **5.128** 2.3×10^3 L. **5.130** 1.8×10^2 mL. **5.132** *a)* 1.09×10^{44} moléculas. *b)* 1.18×10^{22} moléculas/respiración. *c)* 2.60 $\times 10^{30}$ moléculas, *d)* 2.39×10^{-14}; 3×10^8 moléculas. *e)* Se mezcla completamente con el aire; ninguna molécula sale hacia la atmósfera; ninguna molécula se utiliza durante el metabolismo, la fijación del nitrógeno, etcétera. **5.134** 3.7 nm; 0.31 nm.

Capítulo 6

6.18 728 kJ. **6.20** 50.7°C. **6.22** 25.03°C. **6.30** O_2. **6.32** *a)* $Br_2(g)$: > 0, $Br_2(l)$: = 0. *b)* $I_2(g)$: > 0, $I_2(s)$: = 0. **6.34** Medición de $\Delta H°$ para la formación de Ag_2O a partir de Ag y O_2 y de $CaCl_2$ a partir de Ca y de Cl_2. **6.36** *a)* −167.2 kJ/mol. *b)* −56.2 kJ. **6.38** *a)* −1 411 kJ. *b)* −1 124 kJ. **6.40** 218.2 kJ/mol. **6.42** −4.51 kJ/g. **6.44** 2.70×10^2 kJ. **6.46** −84.6 kJ. **6.48** −780 kJ. **6.60** 48 J. **6.62** −3.1 kJ. **6.64** $\Delta H_2 - \Delta H_1$. **6.66** *a)* −336.5 kJ. *b)* NH_3. **6.68** −553.8 kJ. **6.70** 0. **6.72** −350.7 kJ. **6.74** 0.492 J/g · °C. **6.76** La primera reacción (exotérmica) puede utilizarse para favorecer la segunda reacción (endotérmica). **6.78** 1.09×10^4 L. **6.80** 4.10 L. **6.82** 5.60 kJ/mol. **6.84** *a)*. **6.86** *a)* 0. *b)* −9.1 J. *c)* −48 J. **6.88** *a)* Un congelador completamente lleno tiene mayor masa y por lo tanto mayor capacidad calorífica. *b)* El té o el café tienen mayor cantidad de agua, por lo que tiene mayor calor específico que la sopa de pasta. **6.90** -1.84×10^3 kJ. **6.92** 3.0×10^9. **6.94** 5.35×10^3 J/°C. **6.96** -5.2×10^6 kJ. **6.98** *a)* 3.4×10^5 g. *b)* −2.0 $\times 10^5$ kJ. **6.100** *a)* 1.4×10^2 kJ. *b)* 3.9×10^2 kJ. **6.102** *a)* −65.2 kJ. *b)* −9.0 kJ. **6.104** −110.5 kJ/mol. Formará CO y CO_2. **6.106** *a)* 0.50 J. *b)* 32 m/s. *c)* 0.12°C. **6.108** −277.0 kJ/mol. **6.110** 104 g. **6.112** 304°C. **6.114** 1.51×10^3 kJ.

Capítulo 7

7.8 *a)* 6.58×10^{14}/s. *b)* 1.22×10^8 nm. **7.10** 1.5×10^2 s. **7.12** 4.95×10^{14}/s. **7.16** *a)* 4.0×10^2 nm. *b)* 5.0×10^{-19} J. **7.18** 1.2×10^2 nm (UV). **7.20** *a)* 3.70×10^2 nm. *b)* UV. *c)* 5.38×10^{-19} J. **7.26** Utilice un prisma. **7.28** Compare el espectro de emisión con los de los elementos conocidos en la Tierra. **7.30** 3.027×10^{-19} J. **7.32** 6.17×10^{14}/s. 4.86×10^2 nm. **7.34** 5. **7.40** 1.37×10^{-6} nm. **7.42** 1.7×10^{-23} nm. **7.54** $\ell = 2$: $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. $\ell = 1$: $m_\ell = -1, 0, 1$. $\ell = 0$: $m_\ell = 0$. **7.56** *a)* $n = 4$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. *b)* $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. *c)* $n = 3$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$. *d)* $n = 5$, $\ell = 3$, $m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. **7.58** Difieren sólo en la orientación. **7.60** 6*s*, 6*p*, 6*d*, 6*f*, 6*g* y 6*h*. **7.62** $2n^2$. **7.64** *a)* 3. *b)* 6. *c)* 0. **7.66** En un átomo de hidrógeno no hay apantallamiento. **7.68** *a)* $2s < 2p$. *b)* $3p < 3d$. *c)* $3s < 4s$. *d)* $4d < 5f$. **7.80** Al: $1s^22s^22p^63s^23p^1$. B: $1s^22s^22p^1$. F: $1s^22s^22p^5$. **7.82** B(1), Ne(0), P(3), Sc(1), Mn(5), Se(2), Kr(0), Fe(4), Cd(0), I(1), Pb(2). **7.84** Ge: $[Ar]4s^23d^{10}4p^2$. Fe: $[Ar]4s^23d^6$. Zn: $[Ar]4s^23d^{10}$. Ni: $[Ar]4s^23d^8$. W: $[Xe]6s^24f^{14}5d^4$. Tl: $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$. **7.86** S^+. **7.92** $[Kr]5s^24d^5$. **7.94** *a)* Incorrecto. *b)* Correcto. *c)* Incorrecto. **7.96** *a)* Un *e* en un orbital 2*s* y un *e* en cada orbital 2*p*. *b)* Dos *e* en uno de los orbitales 4*p*, un 4*d* y un 4*f*. *c)* 2*e* en cada uno de los 5 orbitales 3*d*. *d)* Un *e* en un orbital 2*s*. *e)* 2*e* en un orbital *f*. **7.98** Propiedades de onda. **7.100** *a)* 1.05×10^{-25} nm. *b)* 8.86 nm. **7.102** *a)* 1.20×10^{18} fotones. *b)* 3.76×10^8 W. **7.104** 419 nm. En principio: sí, en la

práctica: no. **7.106** 3.0×10^{19} fotones. **7.108** He^+: 164 nm, 121 nm, 109 nm, 103 nm (todos en la región UV). H: 657 nm, 487 nm, 434 nm, 411 nm (todos en la región visible). **7.110** 1.2×10^2 fotones. **7.112** La luz amarilla generará más electrones; la luz azul generará electrones con mayor energía cinética. **7.114** *a)* He. *b)* N. *c)* Na. *d)* As. *e)* Cl. **7.116** Podían haber descubierto las propiedades de onda de los electrones. **7.118** 7.39×10^{-2} nm. **7.120** *a)* Falso. *b)* Falso. *c)* Verdadero. *d)* Falso. *e)* Verdadero. **7.122** 2.0×10^{-5} m/s. **7.124** *a)* y *f)* violan el principio de exclusión de Pauli; *b)*, *d)* y *e)* violan la regla de Hund. **7.126** 2.8×10^6 K. **7.128** 2.75×10^{-11} m.

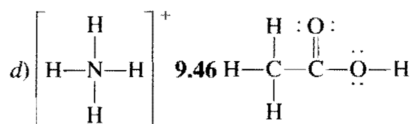
Capítulo 8

8.20 *a)* $1s^22s^22p^63s^23p^5$. *b)* Representativo. *c)* Paramagnético. **8.22** *a)* y *d)*; *b)* y *e)*; *c)* y *f)*. **8.24** *a)* Grupo 1A. *b)* Grupo 5A. *c)* Grupo 8A. *d)* Grupo 8B. **8.26** Fe^{3+}. **8.28** *a)* [Ne]. *b)* [Ne]. *c)* [Ar]. *d)* [Ar]. *e)* [Ar]. *f)* [Ar]$3d^6$. *g)* [Ar]$3d^9$. *h)* [Ar]$3d^{10}$. **8.30** *a)* Cr^{3+}. *b)* Sc^{3+}. *c)* Rh^{3+}. *d)* Ir^{3+}. **8.32** Be^{2+} y He; F^- y N^{3-}; Fe^{2+} y Co^{3+}; S^{2-} y Ar. **8.38** Na > Mg > Al > P > Cl. **8.40** F. **8.42** La carga nuclear efectiva de los electrones externos aumenta a lo largo de un periodo. **8.44** $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O^{2-} < N^{3-}$. **8.46** Te^{2-}. **8.48** −199.4°C. **8.52** El único electrón 3*p* del Al está bien apantallado por los electrones 1*s*, 2*s* y 3*s*. **8.54** $1s^22s^22p^6$: 2 080 kJ/mol. **8.56** 8.43×10^6 kJ/mol. **8.60** Cl. **8.62** La configuración ns^1 les permite aceptar otro electrón. **8.66** El Fr debe ser más reactivo con el agua y el oxígeno para formar FrOH y Fr_2O_2 y FrO_2. **8.68** Los elementos del grupo 1B tienen mayores energías de ionización como consecuencia del apantallamiento incompleto de los electrones *d* internos. **8.70** *a)* $Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$. *b)* $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$. *c)* $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$. **8.72** BaO. **8.74** *a)* Bromo. *b)* Nitrógeno. *c)* Rubidio. *d)* Magnesio. **8.76** *a)* $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O^{2-}$. *b)* $O^{2-} < F^- < Na^+ < Mg^{2+}$. **8.78** M es K; X es Br. **8.80** N y O^+; Ne y N^{3-}; Ar y S^{2-}; Zn y As^{3+}; Cs^+ y Xe. **8.82** *a)* y *d)*. **8.84** Gas amarillo verdoso: F_2; gas amarillo: Cl_2; líquido rojo: Br_2; sólido oscuro: I_2. **8.86** Flúor. **8.88** H^-. **8.90** Li_2O (básico); BeO (anfótero); B_2O_3 (ácido); CO_2 (ácido); N_2O_5 (ácido). **8.92** Forma tanto el ion H^+ como el ion H^-; el H^+ es un protón. **8.94** 0.65. **8.96** 76.7%. **8.98** 418 kJ/mol. **8.100** 7.28×10^3 kJ/mol. **8.102** X: Sn o Pb; Y: P; Z: un metal alcalino. **8.104** 495.9 kJ/mol. **8.106** 343 nm. (UV). **8.108** 604.3 kJ. **8.110** K_2TiO_4. **8.112** $2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \longrightarrow 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2$. **8.114** N_2O (+1), NO (+2), N_2O_3 (+3), NO_2 y N_2O_4(+4), N_2O_5(+5). **8.116** Cuanto mayor es la carga nuclear efectiva los electrones son atraídos con mayor fuerza. El radio atómico será menor y la energía de ionización será alta. **8.118** p.f. 6.3°C, p.e. 74.9°C. **8.120** El calor generado por el decaimiento nuclear puede causar la descomposición de los compuestos. **8.122** Ar: 39.95 uma; K: 39.10 uma. **8.124** $Z = 119$; [Rn]$7s^25f^{14}6d^{10}7p^68s^1$. **8.126** Grupo 2A. **8.128** *a)* SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4. *b)* RbH más iónico. *c)* $Ra + 2H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2$. *d)* Be.

Capítulo 9

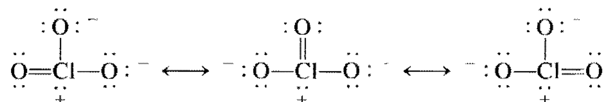
9.16 *a)* RbI. *b)* Cs_2SO_4. *c)* Sr_3N_2. *d)* Al_2S_3.
9.18 *a)* ·Sr· + ·Se· $\longrightarrow$ Sr^{2+} :Se:$^{2-}$
b) ·Ca· + 2H· $\longrightarrow$ Ca^{2+}2H:$^-$
c) 3Li· + ·N· $\longrightarrow$ $3Li^+$:N:$^{3-}$
d) 2·Al· + 3·S· $\longrightarrow$ $2Al^{3+}$ 3:S:$^{2-}$
9.20 *a)* BF_3, covalente. *b)* KBr, iónico. **9.26** 2 195 kJ/mol.
9.36 C—H < Br—H < F—H < Li—Cl < Na—Cl < K—F.
9.38 Cl—Cl < Br—Cl < Si—C < Cs—F. **9.40** *a)* Covalente. *b)* Covalente polar. *c)* Iónico. *d)* Covalente polar.

9.44 *a)* [:O—O:]$^{2-}$. *b)* [:C≡C:]$^{2-}$. *c)* [:N≡O:]$^+$.

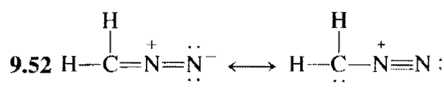


d) **9.46**

9.50



9.52



9.54



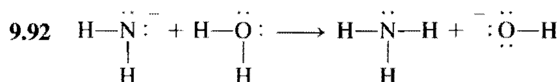
9.60 $^+$Cl=Be=Cl$^+$. No es posible. **9.62** Cl—Sb(—Cl)(Cl)(Cl)Cl. No obedece la regla del octeto. **9.64** Enlace covalente coordinado. **9.68** 303.0 kJ/mol. **9.70** *a)* −2 759 kJ. *b)* −2 855 kJ. **9.74** Iónicos: NaF, MgF_2, AlF_3; covalentes: SiF_4, PF_5, SF_6, ClF_3. **9.76** KF: iónico, alto punto de fusión, soluble en agua, fundido y en disolución conduce la electricidad. C_6H_6: molécula discreta y covalente, bajo punto de fusión, insoluble en agua, no conduce la electricidad.

9.78



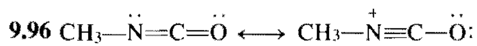
9.80 *a)* $AlCl_4^-$. *b)* AlF_6^{3-}. *c)* $AlCl_3$. **9.82** CF_2: viola la regla del octeto; LiO_2: energía reticular demasiado pequeña; $CsCl_2$: segunda energía de ionización demasiado alta para producir Cs^{2+}; PI_5: el átomo de I demasiado voluminoso para rodear al P. **9.84** *a)* Falso. *b)* Verdadero. *c)* Falso. *d)* Falso. **9.86** −67 kJ/mol. **9.88** N_2. **9.90** NH_4^+ y CH_4; CO y N_2; $B_3N_3H_6$ y C_6H_6.

9.92



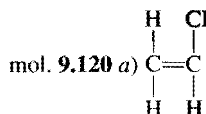
9.94 F_3^- viola la regla del octeto.

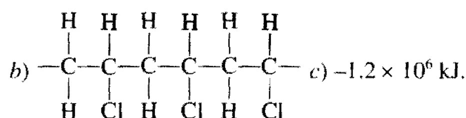
9.96



9.98 *c)* No hay enlace entre C y O. *d)* Cargas formales altas. **9.102** *a)* −9.2 kJ. *b)* −9.2 kJ. **9.104** *a)* $^-$:C≡O:$^+$ *b)* :N≡O:$^+$ *c)* $^-$:C≡N: *d)* :N≡N: **9.106** Sí. **9.108** *a)* 114 kJ. *b)* Un electrón más aumenta la repulsión entre los átomos de F. **9.110** El par libre sobre el C y la carga formal negativa sobre el C. **9.112** *a)* :N=O $\longleftrightarrow$ N=O$^+$. *b)* No. **9.114** Viola la regla del octeto. **9.116** Cl, Cl, Cl / Al Al / Cl, Cl, Cl

Las flechas indican enlaces covalentes coordinados. **9.118** 347 kJ/mol. **9.120** *a)*

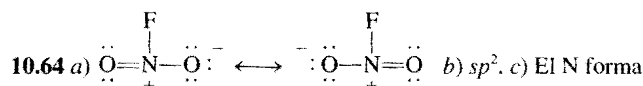




9.122 O: 3.16; F: 4.37; Cl: 3.48.

Capítulo 10

10.8 *a*) Trigonal planar. *b*) Lineal. *c*) Tetraédrica. **10.10** *a*) Tetraédrica. *b*) Angular. *c*) Trigonal planar. *d*) Lineal. *e*) Cuadrada plana. *f*) Tetraédrica. *g*) Bipirámide trigonal. *h*) Pirámide trigonal. *i*) Tetraédrica. **10.12** $SiCl_4$, CI_4, $CdCl_4^{2-}$. **10.18** La electronegatividad disminuye desde el F hacia el I. **10.20** Mayor. **10.22** *b*) = *d*) < *c*) < *a*). **10.32** sp^3. **10.34** B: de sp^2 a sp^3; N: permanece sp^3. **10.36** *a*) sp^3. *b*) sp^3, sp^2, sp^2. *c*) sp^3, sp, sp, sp^3. *d*) sp^3, sp^2. *e*) sp^3, sp^2. **10.38** sp. **10.40** sp^3d. **10.42** 9 enlaces pi y 9 enlaces sigma. **10.48** En el H_2 el espín de los electrones debe estar apareado. **10.50** $Li_2^- = Li_2^+ < Li_2$. **10.52** B_2^+. **10.54** La teoría de OM predice que el O_2 es paramagnético. **10.56** $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$. **10.58** El B_2 contiene un enlace pi; el C_2 contiene 2 enlaces pi. **10.62** El círculo representa la deslocalización electrónica.

10.64 *a*)


b) sp^2. *c*) El N forma enlaces sigma con los átomos de F y de O. Hay un orbital molecular pi deslocalizado sobre los átomos de N y de O. **10.66** sp^2. **10.68** Lineal. **10.70** El gran tamaño del Si da como resultado un pobre traslape lateral de los orbitales *p* para formar enlaces pi. **10.72** XeF_3^+: forma de T; XeF_5^+: pirámide cuadrada; SbF_6^-: octaédrica. **10.74** *a*) 180°. *b*) 120°. *c*) 109.5°. *d*) Aproximadamente 109.5°. *e*) 180°. *f*) Aproximadamente 120°. *g*) Aproximadamente 109.5°. *h*) 109.5°. **10.76** sp^3d. **10.78** ICl_2^- y $CdBr_2$. **10.80** *a*) sp^2. *b*) La molécula de la derecha. **10.82** El enlace pi en el *cis*-dicloroetileno evita la rotación. **10.84** O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$. **10.86** C: todos los átomos de C con enlaces sencillos, hibridación sp^3, los átomos de C con doble enlace, hibridación sp^2; N: los átomos de N con enlaces sencillos, hibridación sp^3, los átomos de N que forman un doble enlace, hibridación sp^2, el átomo de N que forma dos dobles enlaces, hibridación sp. **10.88** El Si tiene orbitales 3*d*, por lo que el agua se puede adicionar al Si (expansión de la capa de valencia). **10.90** C: sp^2; N: el átomo de N que forma un enlace doble, hibridación sp^2, los otros, hibridación sp^3. **10.92** *a*) Utilice un horno común. *b*) No. Las moléculas polares absorben las microondas. *c*) Las moléculas de agua absorben las microondas. **10.94** El pequeño tamaño del F da como resultado un enlace más corto y mayor repulsión de los pares libres. **10.96** 43.6%.

Capítulo 11

11.8 Metano. **11.10** *a*) Fuerzas de dispersión. *b*) Fuerzas de dispersión y fuerzas dipolo-dipolo. *c*) Igual que en *b*). *d*) Fuerzas de dispersión y fuerzas ion-ion. *e*) Igual que en *a*). **11.12** *e*) **11.14** Sólo el 1-butanol puede formar puentes de hidrógeno. **11.16** *a*) Xe. *b*) CS_2. *c*) Cl_2. *d*) LiF. *e*) NH_3. **11.18** *a*) Puente de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión. *b*) Fuerzas de dispersión. *c*) Fuerzas de dispersión. *d*) Enlace covalente. **11.20** El compuesto de la izquierda puede formar un puente de hidrógeno intramolecular. **11.32** Entre el etanol y el glicerol. **11.38** Celda cúbica simple: 1; celda centrada en el cuerpo: 2; celda centrada en la cara: 4. **11.40** 6.17×10^{23}/mol. **11.48** 458 pm. **11.56** En el diamante, cada átomo de C está unido por enlace covalente a otros 4 átomos de C. El grafito tiene electrones deslocalizados en dos dimensiones extensivas. **11.78** 2.67×10^3 kJ. **11.80** 47.03 kJ/mol. **11.82** Congelación, sublimación. **11.84** Cuando el vapor de agua se condensa a 100°C, libera una cantidad de calor igual al calor de evaporación. **11.86** 331 mmHg. **11.88** 75.9 kJ/mol. **11.92** Al inicio el hielo se funde por el aumento en la presión. A medida que el alambre se hunde en el hielo, el agua de la superficie se vuelve a congelar. De esta manera, el alambre se mueve a través del hielo sin cortarlo a la mitad. **11.94** *a*) El hielo se funde. *b*) El vapor de agua se condensa en el hielo. *c*) El agua hierve. **11.96** *d*). **11.98** Cristal covalente. **11.100** CCl_4. **11.102** 760 mmHg. **11.104** Es el punto crítico. **11.106** SiO_2 cristalino. **11.108** *a*), *b*), *d*). **11.110** 8.3×10^{-3} atm. **11.112** *a*) K_2S. *b*) Br_2. **11.114** SO_2. **11.116** 62.4 kJ/mol. **11.118** Los iones más pequeños tienen mayor densidad de carga y mayor grado de hidratación. **11.120** *a*) 30.7 kJ. *b*) 192.5 kJ. **11.122** *a*) Disminuye. *b*) Sin cambio. *c*) Sin cambio. **11.124** $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$. Tres fases. **11.126** El SiO_2 es un cristal covalente. El CO_2 existe como moléculas discretas. **11.128** 66.8%. **11.130** Celda cúbica simple: 52.4%; celda cúbica centrada en el cuerpo: 68.0%; celda cúbica centrada en la cara: 74.0%. **11.132** 1.69 g/cm³. **11.134** *a*) Dos (diamante/grafito/líquido y grafito/líquido/vapor). *b*) Diamante. *c*) Aplicación de mayor presión a mayor temperatura. **11.136** Las moléculas del bastón están unidas mediante fuerzas intermoleculares.

Capítulo 12

12.10 El ciclohexano no puede formar puentes de hidrógeno. **12.12** Las cadenas más largas se vuelven más no polares. **12.16** *a*) 25.9 g. *b*) 1.72×10^3 g. **12.18** *a*) 2.68 *m*. *b*) 7.82 *m*. **12.20** 0.010 *m*. **12.22** 5.0×10^2 *m*; 18.3 *M*. **12.24** *a*) 2.41 *m*. *b*) 2.13 *M*. *c*) 0.0587 L. **12.28** 45.9 g. **12.36** La presión del CO_2 es mayor en el fondo de la mina. **12.38** 0.28 L. **12.52** 1.3×10^3 g. **12.54** Etanol: 30.0 mmHg; 1-propanol: 26.3 mmHg. **12.56** 128 g. **12.58** 0.59 *m*. **12.60** 120 g/mol. $C_4H_8O_4$. **12.62** −8.6°C. **12.64** 4.3×10^2 g/mol. $C_{24}H_{20}P_4$. **12.66** 1.75×10^4 g/mol. **12.68** 343 g/mol. **12.74** Punto de ebullición, presión de vapor, presión osmótica. **12.76** Glucosa 0.50 *m* > ácido acético 0.50 *m* > HCl 0.50 *m*. **12.78** 0.942 *m*. **12.80** 7.6 atm. **12.82** 1.6 atm. **12.86** 3.5 atm. **12.88** *a*) 104 mmHg. *b*) 116 mmHg. **12.90** 2.95×10^3 g/mol. **12.92** No. **12.94** El $AlCl_3$ se disocia en el ion Al^{3+} y 3 iones Cl^-. **12.96** NaCl: 143.8 g; $MgCl_2$: 5.14 g; Na_2SO_4: 7.25 g; $CaCl_2$: 1.11 g; KCl: 0.67 g; $NaHCO_3$: 0.17 g. **12.98** La masa molar en B es el doble de la de A. Un proceso de dimerización. **12.100** *a*) El último alcohol. *b*) Metanol. *c*) El último alcohol. **12.102** I_2-agua: dipolo débil-dipolo inducido; I_3^--agua: se favorece la interacción ion-dipolo. **12.104** *a*) La misma disolución de NaCl en ambos lados. *b*) Sólo el agua se puede mover de izquierda a derecha. *c*) Ósmosis normal. **12.106** 12.3 *M*. **12.108** 14.2%. **12.110** *a*) Disminuye con la energía reticular. *b*) Aumenta con la polaridad del disolvente. *c*) Aumenta con la entalpía de hidratación. **12.112** 1.80 g/mL. 5.0×10^2 *m*. **12.114** 0.815. **12.116** El NH_3 puede formar puentes de hidrógeno con el agua. **12.118** 2.8%. **12.120** 1.2×10^2 g/mol. Forma un dímero en benceno. **12.122** *a*) 1.1 *m*. *b*) La proteína evita la formación de cristales de hielo.

Capítulo 13

13.6 *a*) velocidad $= -\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$.

b)

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}.$$

13.8 *a)* 0.049 *M*/s. *b)* 20.025 *M*/s. **13.16** velocidad = $k[F_2][ClO_2]$. 2.4×10^{-4} *M*/s. **13.18** *a)* velocidad = $k[X]^2[Y]$. *b)* 0.38 *M*/s. **13.20** *a)* 0.046 s^{-1}. *b)* 0.13 $M^{-1}s^{-1}$. **13.22** Primer orden. **13.28** *a)* 0.0198 s^{-1}. *b)* 151 s. **13.30** 3.6 s. **13.38** 135 kJ/mol. **13.40** 641 K. **13.42** 51.0 kJ/mol. **13.50** *a)* velocidad = $k[X_2][Y]$. *b)* La reacción es de orden cero respecto de Z. *c)* $X_2 + Y \longrightarrow XY + X$ (lenta). $X + Z \longrightarrow XZ$ (rápida). **13.52** El mecanismo I.

13.60 velocidad $= \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[E][S]$. **13.62** Temperatura, energía de activación, concentración de los reactivos, catalizador. **13.64** 22.6 cm^2; 44.9 cm^2. La mayor área superficial de los granos de polvo puede producir una explosión violenta. **13.66** *a)* velocidad = $k[H_2][NO]^2$. *b)* 0.38 $M^{-2}s^{-1}$. *c)* $H_2 + 2NO \longrightarrow N_2 + H_2O + O$ (lenta). $O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (rápida). **13.68** El agua está presente en exceso, por lo que su concentración no cambia de forma apreciable. **13.70** 10.7 $M^{-1}s^{-1}$. **13.72** 2.63 atm. **13.74** $M^{-2}s^{-1}$. **13.76** 56.4 min. **13.78** *b)*, *d)*, *e)*. **13.80** 0.098%. **13.82** *a)* Aumenta. *b)* Disminuye. *c)* Disminuye. *d)* Aumenta. **13.84** 0.0896 min^{-1}. **13.86** 1.12×10^3 min. **13.88** *a)* El I_2 absorbe luz visible para formar átomos de I. *b)* Se necesita luz UV para disociar el H_2. **13.90** *a)* velocidad = $k[X][Y]^2$. *b)* 1.9×10^{-2} $M^{-2}s^{-1}$. **13.92** Segundo orden. 2.4×10^7 $M^{-1}s^{-1}$. **13.94** Como el motor está relativamente frío, los gases del escape no reaccionan totalmente con el convertidor catalítico. **13.96** *a)* La reacción tiene una energía de activación elevada. *b)* La energía de activación es muy pequeña y el factor de orientación no es importante. **13.98** 5.7 $\times 10^5$ años. **13.100** *a)* Mn^{2+}. *b)* Sin el catalizador la reacción puede ser termolecular. *c)* Homogénea. **13.102** 0.45 atm. **13.104** *a)* $k_1[A] - k_2[B]$. *b)* $[B] = (k_1/k_2)[A]$. **13.106** *a)* velocidad = k[área superficial de Mg]$[H^+]^2$. *b)* 0.32%. **13.108** 86 kJ/mol. **13.110** 1.8×10^3 K.

Capítulo 14

14.14 1.08×10^7. **14.16** 3.5×10^{-7}. **14.18** *a)* 0.082. *b)* 0.29. **14.20** 0.105; 2.05×10^{-3}. **14.22** 7.09×10^{-3}. **14.24** 3.3. **14.26** 3.56×10^{-2}. **14.28** 4.0×10^{-6}. **14.30** 5.6×10^{23}. **14.34** 0.64 $M^{-2}s^{-1}$. **14.38** $[NH_3]$ aumentará y $[N_2]$ y $[H_2]$ disminuirán. **14.40** NO: 0.50 atm; NO_2: 0.020 atm. **14.42** [I] = 8.58×10^{-4} *M*; $[I_2]$ = 0.0194 *M*. **14.44** *a)* 0.52. *b)* $[CO_2]$ = 0.48 *M*, $[H_2]$ = 0.020 *M*, [CO] = 0.075 *M*, $[H_2O]$ = 0.065 *M*. **14.46** $[H_2] = [CO_2]$ = 0.05 *M*, $[H_2O]$ = [CO] = 0.11 *M*. **14.52** *a)* La posición de equilibrio se desplaza hacia la derecha, *b)* sin efecto, *c)* sin efecto. **14.54** *a)* Sin efecto, *b)* sin efecto, *c)* la posición de equilibrio se desplaza hacia la izquierda, *d)* sin efecto, *e)* hacia la izquierda. **14.56** *a)* Hacia la derecha, *b)* hacia la izquierda, *c)* hacia la derecha, *d)* hacia la izquierda, *e)* sin efecto. **14.58** Sin cambio. **14.60** *a)* Se formará más CO_2. *b)* Sin cambio. *c)* Sin cambio. *d)* Parte del CO_2 se combinará con CaO para formar $CaCO_3$. *e)* Parte del CO_2 reaccionará con NaOH, por lo que el equilibrio se desplazará hacia la derecha. *f)* El HCl reacciona con $CaCO_3$ para producir CO_2. El equilibrio se desplazará hacia la izquierda. *g)* El equilibrio se desplazará hacia la derecha. **14.62** *a)* NO: 0.24 atm; Cl_2: 0.12 atm. *b)* 0.017. **14.64** *a)* Sin efecto. *b)* se formará más CO_2 y H_2O. **14.66** 8×10^{-44}. La reacción tiene una energía de activación muy alta. **14.68** *a)* 1.7. *b)* A: 0.69 atm, B: 0.81 atm. **14.70** 1.5×10^5. **14.72** H_2: 0.28 atm, Cl_2: 0.049 atm, HCl: 1.67 atm. **14.74** 5.0×10^1 atm. **14.76** 3.86×10^{-2}. **14.78** 3.13. **14.80** N_2: 0.860 atm, H_2: 0.366 atm, NH_3: 4.40×10^{-3} atm. **14.82** *a)* 1.16. *b)* 53.7%. **14.84** *a)* 0.49 atm. *b)* 0.23, *c)* 0.037, *d)* mayor que 0.037 mol. **14.86** $[H_2]$ = 0.070 *M*, $[I_2]$ = 0.182 *M*, [HI] = 0.825 *M*. **14.88** *c)*. **14.90** *a)* 4.2×10^{-4}. *b)* 0.83. *c)* 1.1. *d)* In *b)*: 2.3×10^3; en *c)*: 0.021. **14.92** 0.0231; 9.6×10^{-4}. **14.94** NO_2: 1.2 atm; N_2O_4: 0.12 atm. K_p = 12. **14.96** *a)* El equilibrio se desplazará hacia la derecha. *b)* hacia la derecha, *c)* sin cambio. *d)* sin cambio, *e)* sin cambio, *f)* hacia la izquierda. **14.98** NO_2: 0.10 atm; N_2O_4: 0.088 atm. **14.100** *a)* 1.03 atm. *b)* 0.39 atm. *c)* 1.67 atm. *d)* 62.0%. **14.102** 22 mg/m^3.

Capítulo 15

15.4 *a)* NO_2^-, *b)* HSO_4^-, *c)* HS^-, *d)* CN^-, *e)* $HCOO^-$. **15.6** *a)* H_2S, *b)* H_2CO_3, *c)* HCO_3^- *d)* H_3PO_4, *e)* $H_2PO_4^-$, *f)* HPO_4^{2-}, *g)* H_2SO_4, *h)* HSO_4^-, *i)* HSO_3^-. **15.8** *a)* CH_2ClCOO^-, *b)* IO_4^-, *c)* $H_2PO_4^-$, *d)* HPO_4^{2-}, *e)* PO_4^{3-}, *f)* HSO_4^-, *g)* SO_4^{2-}, *h)* IO_3^-, *i)* SO_3^{2-}, *j)* NH_3, *k)* HS^-, *l)* S^{2-}, *m)* OCl^-. **15.16** 1.6×10^{-14} *M*. **15.18** *a)* 10.74. *b)* 3.28. **15.20** *a)* 6.3×10^{-6} *M*. *b)* 1.0×10^{-16} *M*. *c)* 2.7×10^{-6} *M*. **15.22** *a)* Ácido, *b)* neutro, *c)* básico. **15.24** 0.444. **15.26** 0.118. **15.32** *a)* Fuerte, *b)* débil, *c)* débil, *d)* débil, *e)* fuerte. **15.34** *b)* y *c)*. **15.36** No. **15.42** $[H^+] = [CH_3COO^-]$ = 5.8×10^{-4} *M*, $[CH_3COOH]$ = 0.0181 *M*. **15.44** 2.3×10^{-3} *M*. **15.46** *a)* 3.5%, *b)* 33%, *c)* 79%. **15.48** *a)* 3.9%. *b)* 0.30%. **15.52** 7.1×10^{-7}. **15.54** 1.5%. **15.60** HCl: 1.40; H_2SO_4: 1.31. **15.62** $[H^+] = [HCO_3^-]$ = 1.0×10^{-4} *M*, $[CO_3^{2-}]$ = 4.8×10^{-11} *M*. **15.66** *a)* $H_2SO_4 > H_2SeO_4$, *b)* $H_3PO_4 > H_3AsO_4$. **15.68** La base conjugada del fenol se puede estabilizar por resonancia. **15.76** HZ < HY < HX. **15.78** 4.82. **15.80** Básico. **15.84** *a)* $Al_2O_3 < BaO < K_2O$, *b)* $CrO_3 < Cr_2O_3 < CrO$. **15.86** $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$. Reacción ácido-base de Lewis. **15.90** El $AlCl_3$ es el ácido de Lewis, el Cl^- es la base de Lewis. **15.92** CO_2 y BF_3. **15.94** 0.106 L. **15.96** No. **15.98** No. **15.100** El CrO es básico y el CrO_3 es ácido. **15.102** 4.0×10^{-2}. **15.104** 7.00. **15.106** NH_3. **15.108** *a)* 7.43. *b)* pD < 7.43. *c)* pD + pOD = 14.87. **15.110** 1.79. **15.112** El F^- reacciona con HF para formar HF_2^-, por lo que la ionización de HF se desplaza hacia la derecha. **15.114** 6.80. **15.116** $[H^+] = [H_2PO_4^-]$ = 0.0239 *M*, $[H_3PO_4]$ = 0.076 *M*, $[HPO_4^{2-}]$ = 6.2×10^{-8} *M*, $[PO_4^{3-}]$ = 1.2×10^{-18} *M*. **15.118** $[Na^+]$ = 0.200 *M*, $[HCO_3^-] = [OH^-]$ = 4.6×10^{-3} *M*, $[H_2CO_3]$ = 2.4×10^{-8} *M*, $[H^+]$ = 2.2×10^{-12} *M*. **15.120** Los iones H^+ convierten el CN^- en HCN, que se libera en forma de gas. **15.122** 0.25 g. **15.124** –0.20. **15.126** *a)* El equilibrio se desplazará hacia la derecha, *b)* hacia la izquierda, *c)* sin efecto, *d)* hacia la derecha. **15.128** Las aminas se convierten en sus sales, RNH_3^+. **15.130** 1.6×10^{-4}. **15.132** 4.40. **15.134** En medio básico, la sal de amonio se convierte en amoniaco, de olor picante.

Capítulo 16

16.4 *a)* 11.28. *b)* 9.07. **16.10** 4.74 para ambos. *a)* es más efectivo. **16.12** 7.03. **16.14** 10. Más efectivo contra el ácido. **16.16** *a)* 4.82. *b)* 4.64. **16.18** HC. **16.22** 90.1 g/mol. **16.24** 0.466 *M*. **16.26** $[H^+]$ = 3.0×10^{-13} *M*, $[OH^-]$ = 0.0335 *M*, $[Na^+]$ = 0.0835 *M*, $[CH_3COO^-]$ = 0.0500 *M*, $[CH_3COOH]$ = 8.3×10^{-10} *M*. **16.28** 8.23. **16.32** El CO_2 se disuelve en agua y forma H_2CO_3, que neutraliza el NaOH. **16.34** 5.70. **16.42** *a)* 7.8×10^{-10}. *b)* 1.8×10^{-18}. **16.44** 1.80×10^{-10}. **16.46** 2.2×10^{-4} *M*. **16.48** 2.3×10^{-9}. **16.50** $[Na^+]$ = 0.045 *M*, $[NO_3^-]$ = 0.076 *M*, $[Sr^{2+}]$ = 0.016 *M*, $[F^-]$ = 1.1×10^{-4} *M*. **16.52** pH mayor que 2.68 y menor que 8.11. **16.56** *a)* 0.013 *M*. *b)* 2.2×10^{-4} *M*. *c)* 3.3×10^{-3} *M*. **16.58** *a)* 1.0×10^{-5} *M*. *b)* 1.1×10^{-10} *M*. **16.60** *b)*, *c)*, *d)* y *e)*. **16.62** *a)* 0.016 *M*. *b)* 1.6×10^{-6} *M*. **16.64** Sí. **16.68** $[Cd^{2+}]$ = 1.1×10^{-18} *M*, $[Cd(CN)_4^{2-}]$ = 4.2×10^{-3} *M*, $[CN^-]$ = 0.48 *M*. **16.70** 3.5×10^{-5} *M*. **16.72** *a)* $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$. *b)* $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$. *c)* $Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$. **16.76** 0.011 *M*. **16.78** Utili-

ce iones Cl^- o la prueba de la flama. **16.80** Desde 2.51 hasta 4.41. **16.82** 1.28 *M*. **16.84** $[H^+] = 2.99 \times 10^{-13}$ *M*, $[OH^-] = 0.0335$ *M*, $[CH_3COO^-] = 0.0500$ *M*, $[CH_3COOH] = 8.3 \times 10^{-10}$ *M*, $[Na^+] = 0.0835$ *M*. **16.86** 9.97 g. pH = 13.04. **16.88** 6.0×10^3. **16.90** 0.036 g/L. **16.92** *a*) 1.37. *b*) 5.97. *c*) 10.24. **16.94** El primer precipitado era HgI_2. En presencia de un exceso de KI se vuelve a disolver en la forma de HgI_4^{2-}. **16.96** 7.82–10.38 **16.98** *a*) 3.60. *b*) 9.69. *c*) 6.07. **16.100** 197 g/mol. Ba. **16.102** 2. **16.104** *a*) 12.6. *b*) 8.8×10^{-6} *M*. **16.106** *a*) Sulfato. *b*) Sulfuro. *c*) Yoduro. **16.108** Son insolubles. **16.110** Los polifenoles ionizados tienen color oscuro. Los iones H^+ que provienen del jugo de limón desplazan el equilibrio hacia el color ácido claro. **16.112** Sí. **16.114** *c*). **16.116** *a*) 1.7×10^{-7} *M*. *b*) El $MgCO_3$ es más soluble que el $CaCO_3$. *c*) 12.40. *d*) 1.9×10^{-8} *M*. *e*) Ca^{2+}.

Capítulo 17

17.6 3.3×10^{-4} atm. **17.8** N_2: 3.96×10^{18} kg; O_2: 1.22×10^{18} kg; CO_2: 2.63×10^{15} kg. **17.12** 3.57×10^{-19} J. **17.22** 5.6×10^{14} kJ. **17.24** La longitud de onda no es lo suficientemente corta. **17.26** 434 nm. Ambos. **17.40** 1.3×10^{10}. **17.42** El etano y el propano son gases invernadero. **17.50** 4.34. **17.58** 1.2×10^{-11} *M*/s. **17.60** *b*). **17.66** 0.12%. **17.68** Endotérmica. **17.70** O_2. **17.72** 5.72. **17.74** 394 nm. **17.76** Tiene una energía de activación alta. **17.78** El tamaño de los anillos está relacionado con el contenido de CO_2. La edad del CO_2 en el hielo se determina con el fechamiento con carbono radiactivo. **17.80** 165 kJ/mol.

Capítulo 18

18.6 *a*) 0.02. *b*) 9×10^{-19}. *c*) 2×10^{-181}. **18.10** *c*) < *d*) < *e*) < *a*) < *b*). **18.12** *a*) 47.5 J/K. *b*) −12.5 J/K. *c*) −242.8 J/K. **18.14** *a*) $\Delta S < 0$, *b*) $\Delta S > 0$, *c*) $\Delta S > 0$, *d*) $\Delta S < 0$. **18.18** *a*) −1 139 kJ. *b*) −140.0 kJ. *c*) −2 935.0 kJ. **18.20** *a*) A todas las temperaturas. *b*) Debajo de 111 K. **18.24** 8.0×10^4 J. **18.26** 4.5×10^{-81}. **18.28** *a*) −24.6 kJ. *b*) −1.10 kJ. **18.30** −341 kJ/mol. **18.32** −2.87 kJ. **18.36** 1×10^3. **18.38** *a*) 8.0×10^4 J. *b*) 4.0×10^4 J. *c*) -3.2×10^4 J. *d*) 6.4×10^4 J. **18.40** *i*) No es posible que reaccionen porque $\Delta G > 0$. *ii*) La reacción tiene una energía de activación muy alta. *iii*) Los reactivos ya están en sus concentraciones de equilibrio. **18.42** En todos los casos $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$. $\Delta G < 0$ para *a*), = 0 para *b*) y > 0 para *c*). **18.44** $\Delta S > 0$. **18.46** *b*) $\Delta S_{evaporación}$ son mayores para el etanol y el agua como consecuencia de los puentes de hidrógeno. **18.48** *a*) $2CO + 2NO \longrightarrow 2CO_2 + N_2$. *b*) Agente oxidante: NO; agente reductor: CO. *c*) 1×10^{121}. *d*) 1.2×10^{18}. De izquierda a derecha. *e*) No. **18.50** 2.6×10^{-9}. **18.52** 976 K. **18.54** $\Delta S < 0$; $\Delta H < 0$. **18.56** 55 J/K. **18.58** El aumento de la entropía de los alrededores compensa la disminución de la entropía del sistema. **18.60** 56 J/K. **18.62** 4.5×10^5. **18.64** 4.5×10^{-75} atm. **18.66** *a*) Verdadero, *b*) verdadero, *c*) falso. **18.68** $C + CuO \rightleftharpoons CO + Cu$. 61. **18.70** La estructura cristalina está desordenada o tiene impurezas. **18.72** *a*) 7.6×10^{14}. *b*) 4.1×10^{-12}. **18.74** *a*) Una reacción inversa de desproporción. *b*) 8.2×10^{15}. *c*) Menos efectiva. **18.76** 1.8×10^{70}. La reacción tiene una energía de activación elevada. **18.78** −214.3 kJ. **18.80** $K_P = 36.981$ K. **18.82** Sí. **18.84** $X_{CO} = 0.45$; $X_{CO_2} = 0.55$.

Capítulo 19

19.2 *a*) $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$. *b*) $2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \longrightarrow 2Bi + 3H_2O + 3SnO_3^{2-}$. *c*) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$. *d*) $2Cl^- + 2ClO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$. **19.12** 2.46 V. **19.14** $Cl_2(g)$ y $MnO_4^-(ac)$. **19.16** Sólo *a*) y *d*) son espontáneos. **19.18** *a*) Li, *b*) H_2, *c*) Fe^{2+}, *d*) Br^-. **19.22** 0.368 V. **19.24** *a*) −432 kJ, 5×10^{75}, *b*) −104 kJ, 2×10^{18}, *c*) −178 kJ, 1×10^{31}, *d*) -1.27×10^3 kJ, 8×10^{211}. **19.26** 0.37 V, −36 kJ, 2×10^6. **19.30** *a*) 2.23 V, 2.23 V, −430 kJ. *b*) 0.02 V, 0.04 V, −23 kJ. **19.32** 0.083 V. **19.34** 0.010 V. **19.38** 1.09 V. **19.46** *b*) 0.64 g. **19.48** *a*) $\$2.09 \times 10^3$. *b*) $\$2.46 \times 10^3$. *c*) $\$4.70 \times 10^3$. **19.50** *a*) 0.14 F. *b*) 0.121 F. *c*) 0.10 *F*. 19.52 *a*) $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$. *b*) $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. *c*) 6.0×10^2 C. **19.54** *a*) 0.589 Cu. *b*) 0.133 A. **19.56** 2.3 h. **19.58** 9.66×10^4 C. **19.60** 0.0710 *F*. **19.62** 0.156 *M*. **19.64** 45.1%. **19.66** *b*) 5.40%. **19.68** 0.231 mg Ca^{2+}/mL de sangre. **19.70** *a*) 0.80 V. *b*) $2Ag^+ + H_2 \longrightarrow 2Ag + 2H^+$. *c*) *i*) 0.92 V. *ii*) 1.10 V. *d*) La celda funciona como un medidor de pH. **19.72** El flúor gaseoso reacciona con el agua. **19.74** 2.5×10^2 h. **19.76** Hg_2^{2+}. **19.78** $[Mg^{2+}] = 0.0500$ *M*, $[Ag^+] = 7 \times 10^{-55}$ *M*, 1.44 g. **19.80** *a*) 0.206 L H_2. *b*) 6.09×10^{23}/mol. **19.82** *a*) −1 356.8 kJ. *b*) 1.17 V. **19.84** +3. **19.86** 6.8 kJ, 0.064. **19.88** 1.4 A. **19.90** +4. **19.92** 1.60×10^{-19} C/e^-. **9.94** Una celda hecha de Li^+/Li y F_2/F^- proporciona un voltaje máximo de 5.92 V. **19.96** 2×10^{20}. **19.98** *b*) 0.59 V. **19.100** *a*) El potencial de reducción del O_2 no es suficiente para oxidar el oro. *b*) Sí. *c*) $2Au + 3F_2 \longrightarrow 2AuF_3$. **19.102** $[Fe^{2+}] = 0.0920$ *M*, $[Fe^{3+}] = 0.0680$ *M*. **19.104** *b*) 104 A · h. *c*) 2.01 V; -3.88×10^5 J. **19.106** *a*) Sin cambio, *b*) sin cambio, *c*) elevada al cuadrado, *d*) el doble, *e*) el doble. **19.108** Más fuerte. **19.110** 4.4×10^2 atm. **19.112** *a*) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$. 1.65 V. *b*) 1.63 V. *c*) 4.87×10^3 kJ/kg. *d*) 62 L. **19.114** 3.05 V.a.

Capítulo 20

20.12 111 h. **20.14** Quemar el sulfuro seguido por la reducción del óxido con coque o con monóxido de carbono. **20.16** *a*) 8.9×10^{12} cm^3. *b*) 4.0×10^8 kg. **20.18** No es necesario producir el hierro por electrólisis. **20.28** *a*) $2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$. *b*) $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. *c*) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. *d*) $NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$. *e*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. *f*) No hay reacción. **20.30** 5.59 L. **20.34** El Mg primero reacciona con HNO_3 para formar $Mg(NO_3)_2$. Al calentarlo, $2Mg(NO_3)_2 \longrightarrow 2MgO + 4NO_2 + O_2$. **20.36** El tercer electrón se elimina del centro del neón. **20.38** La configuración del helio, como gas noble, hace que su capa esté cerrada. **20.40** *a*) CaO, *b*) $Ca(OH)_2$, *c*) una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2$. **20.44** 60.7 h. **20.46** *a*) 1.03 V. *b*) 3.32×10^4 kJ. **20.48** $4Al(NO_3)_3 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$. **20.50** Porque el Al_2Cl_6 se disocia para formar $AlCl_3$. **20.52** De sp^3 a sp^2. **20.54** 65.4 g/mol. **20.56** No. **20.58** *a*) 1 482 kJ. *b*) 3 152.8 kJ. **20.60** El magnesio reacciona con el nitrógeno para formar nitruro de magnesio. **20.62** *a*) El Al^{3+} se hidroliza en agua para producir iones H^+. *b*) El $Al(OH)_3$ se disuelve en una base fuerte para formar $Al(OH)_4^-$. **20.64** $CaO + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$. **20.68** NaF: aditivo para cremas dentales; Li_2CO_3: tratamiento de enfermedades mentales; $Mg(OH)_2$: antiácido; $CaCO_3$: antiácido; $BaSO_4$: diagnóstico del sistema digestivo, con rayos X; $Al(OH)_2NaCO_3$: antiácido. **20.70** *i*) Tanto el Li como el Mg forman óxidos, *ii*) al igual que el Mg, el Li forma el nitruro, *iii*) los carbonatos, fluoruros y fosfatos de Li y de Mg tienen bajas solubilidades.

Capítulo 21

21.12 *a*) El hidrógeno reacciona con los metales alcalinos para formar hidruros. *b*) El hidrógeno reacciona con el oxígeno para formar agua. **21.14** Utilice paladio metálico para separar el hidrógeno de otros gases. **21.16** 11 kg. **21.18** *a*) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$. *b*) $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$. *c*) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$, $LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$. **21.26** $:C{\equiv}C:^{2-}$. **21.28** *a*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. *b*) El CO_2 reacciona con la disolución de $Ca(OH)_2$ para formar un

precipitado blanco ($CaCO_3$). **21.30** Al calentar el ion bicarbonato se descompone: $2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$. Los iones Mg^{2+} se combinan con los iones CO_3^{2-} para formar $MgCO_3$. **21.32** Primero: $2NaOH_3 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. Después: $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaCO_3$. **21.34** Sí. **21.40** *a*) $2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2$. *b*) $NaNO_3 + C \longrightarrow NaNO_2 + CO$. **21.42** $2NH_3 + CO_2 \longrightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$. A presiones elevadas. **21.44** El NH_4Cl se descompone para formar NH_3 y HCl. **21.46** En el HNO_3 el N tiene su estado de oxidación más alto (+5). **21.48** Reacción favorecida: $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$. **21.50** Lineal. **21.52** −1 168 kJ. **21.54** P_4. **21.56** 60.4 g. **21.58** sp^3. **21.66** −198.3 kJ, 6×10^{34}, 6×10^{34}. **21.68** 0; −1. **21.70** 4.4×10^{11} mol; 1.4×10^{13} g. **21.72** 79.1 g. **21.74** Los átomos de Cl, Br e I son muy voluminosos para rodear al átomo de S. **21.76** 35 g. **21.78** $9H_2SO_4 + 8NaI \longrightarrow H_2S + 4I_2 + 4H_2O + 8NaHSO_4$. **21.82** $H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow HCl + NaHSO_4$. El HCl gaseoso se libera, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. **21.84** 25.3 L. **21.86** El ácido sulfúrico oxida al bromuro de sodio hasta bromo molecular. **21.88** 2.81 L. **21.90** $I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$. **21.92** *a*) $SiCl_4$. *b*) F^-. *c*) F. *d*) CO_2. **21.94** No cambia. **21.96** *a*) $2Na + D_2O \longrightarrow 2NaOD + D_2$. *b*) $D_2 + Cl_2 \longrightarrow 2DCl$. *c*) $Mg_3N_2 + 6D_2O \longrightarrow 3Mg(OD)_2 + 2ND_3$. *d*) $CaC_2 + 2D_2O \longrightarrow C_2D_2 + Ca(OD)_2$. *e*) $Be_2C + 4D_2O \longrightarrow 2Be(OD)_2 + CD_4$. *f*) $SO_3 + D_2O \longrightarrow D_2SO_4$. **21.98** *a*) A presión elevada, el agua hierve arriba de 100°C, *b*) por lo tanto el agua es capaz de fundir un área mayor del depósito de azufre, *c*) los depósitos de azufre son débiles estructuralmente. El método de excavación convencional sería muy peligroso. **21.100** El enlace C—D se rompe a menor velocidad.

Capítulo 22

22.12 *a*) +3, *b*) 6, *c*) oxalato. **22.14** *a*) Na: +1, Mo: +6. *b*) Mg: +2, W: +6. *c*) Fe: 0. **22.16** *a*) *cis*-diclorobis(etilendiamino)cobalto(III). *b*) cloruro de pentaaminocloroplatino(IV). *c*) cloruro de pentaaminoclorocobalto(III). **22.18** *a*) $[Cr(en)_2Cl_2]^+$. *b*) $Fe(CO)_5$. *c*) $K_2[Cu(CN)_4]$. *d*) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$. **22.24** *a*) 2. *b*) 2. **22.26** *a*) Dos isómeros geométricos. *b*) Dos isómeros ópticos. **22.34** El CN^- es un ligante de campo fuerte. Absorbe el UV cercano (azul) por lo que aparece amarillo. **22.36** *a*) anaranjado, *b*) 255 kJ/mol. **22.38** $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. **22.42** Utilizar $^{14}CN^-$ marcado (en el NaCN). **22.44** Al inicio se forma $Cu(CN)_2$ (blanco). Se vuelve a disolver como $Cu(CN)_4^{2-}$. **22.46** 1.4×10^2. **22.48** Mn^{3+}. **22.50** Ti: + 3; Fe: + 3. **22.52** Cuatro átomos de Fe por molécula de hemoglobina. **22.54** *a*) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. *b*) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$. *c*) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. **22.56** -1.8×10^2 kJ; 4×10^{31}. **22.58** Es más abundante el hierro. **22.60** La oxihemoglobina absorbe mayor energía luminosa. **22.62** Todos, excepto Fe^{2+}, Cu^{2+} y Co^{2+}. **22.64** Medición del momento dipolo. **22.66** El EDTA secuestra los iones metálicos esenciales (Ca^{2+}, Mg^{2+}).

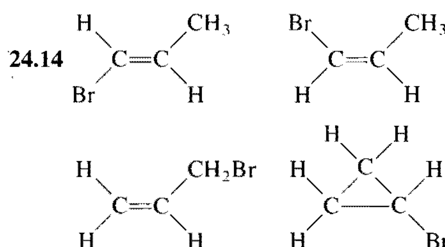
Capítulo 23

23.6 *a*) $^{0}_{-1}\beta$. *b*) $^{40}_{20}Ca$. *c*) $^{4}_{2}\alpha$. *d*) $^{1}_{0}n$. **23.14** *a*) $^{9}_{3}Li$. *b*) $^{25}_{11}Na$. *c*) $^{48}_{21}Sc$. **23.16** $^{17}_{10}Ne$. *b*) $^{45}_{20}Ca$. *c*) $^{92}_{43}Tc$. *d*) $^{195}_{80}Hg$. *e*) $^{242}_{96}Cm$. **23.18** 6×10^9 kg/s. **23.20** *a*) 4.55×10^{-12} J; 1.14×10^{-12} J/nucleón. *b*) 2.36×10^{-10} J; 1.28×10^{-12} J/nucleón. **23.24** 2.77 d. **23.26** 2.7 d. **23.28** $^{208}_{82}Pb$. **23.30** A: 0; B: 0.25 mol; C: 0; D: 0.75 mol. **23.34** *a*) $^{80}_{34}Se + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{1}p + ^{81}_{34}Se$. *b*) $^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}H \longrightarrow 2^{1}_{1}p + ^{9}_{3}Li$. *c*) $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{7}_{3}Li$. **23.36** $^{198}_{80}Hg + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{198}_{79}Au + ^{1}_{1}p$. **23.48** El IO_3^- sólo se forma a partir del IO_4^-. **23.50** Incorporar Fe-59 al cuerpo de una persona. Después de algunos días se aíslan células rojas sanguíneas y se mide la radiactividad de las moléculas de hemoglobina. **23.52** Es una conclusión análoga al principio de exclusión de Pauli para los nucleones. **23.54** *a*) 0.343 milicurie (mCi). *b*) $^{237}_{93}Np \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{233}_{91}Pa$. **23.56** *a*) 1.040×10^{-12} J/nucleón. *b*) 1.111×10^{-12} J/nucleón. *c*) 1.199×10^{-12} J/nucleón. *d*) 1.410×10^{-12} J/nucleón. **23.58** $^{18}_{7}N \longrightarrow ^{18}_{8}O + ^{0}_{-1}\beta$. **23.60** Fechamiento radiactivo. **23.62** $^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$. *b*) $^{209}_{83}Bi(\alpha,2n)^{211}_{85}At$. **23.64** El Sol ejerce una gravedad mucho mayor sobre las partículas. **23.66** 2.77×10^3 años. **23.68** *a*) $^{40}_{19}K \longrightarrow ^{40}_{18}Ar + ^{0}_{+1}\beta$. *b*) 3.0×10^9 años. **23.70** *a*) 5.59×10^{-15} J, 2.84×10^{-13} J. *b*) 0.024 mol. *c*) 4.06×10^6 kJ. **23.72** 2.7×10^{14} átomos de I-131. **23.74** 5.9×10^{23}/mol. **23.76** Todas, excepto la gravitacional. **23.78** U-238 y Th-232. **23.80** 8.3×10^{-4} nm. **23.82** $^{3}_{1}H$. **23.84** Los neutrones refractados inducen una reacción nuclear en cadena.

Capítulo 24

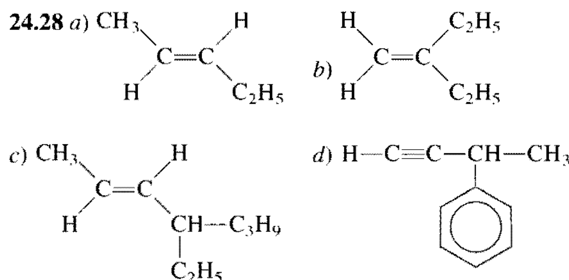
24.12 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$. $CH_3CH_2CH_2CH_2CHClCH_3$. $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$.

24.14



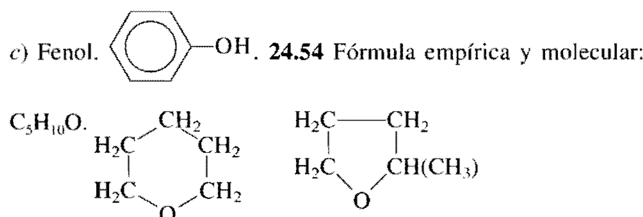
24.16 *a*) Alqueno o cicloalcano. *b*) Alquino. *c*) Alcano. *d*) Como en *a*). *e*) Alquino. **24.18** No. **24.20** *a*) es un alcano y *b*) es un alqueno. Sólo un alqueno reacciona con un halogenuro de hidrógeno. **24.22** −630.8 kJ. **24.24** *a*) *cis*-1,2-diclorociclopropano. *b*) *trans*-1,2-diclorociclopropano. **24.26** *a*) 2-metilpentano. *b*) 2,3,4-trimetilhexano. *c*) 3-etilhexano. *d*) 3-metil-1,4-pentadieno. *e*) 2-pentino. *f*) 3-fenil-1-penteno.

24.28



24.32 *a*) 2,4-diclorotolueno. *b*) 2-etil-1,4-dinitrobenceno. *c*) 1,2,4,5-tetrametilbenceno. **24.36** *a*) Éter. *b*) Amina. *c*) Aldehído. *d*) Cetona. *e*) Ácido carboxílico. *f*) Alcohol. *g*) Aminoácido. **24.38** $HCOOH + CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$. **24.40** $(CH_3)_2CH—O—CH_3$. **24.42** *a*) Cetona. *b*) Éster. *c*) Éter. **24.44** −174 kJ. **24.46** *a*), *c*), *d*), *f*). **24.48** *a*) Alcohol de fricción. *b*) Vinagre. *c*) Bolitas de naftalina. *d*) Síntesis orgánica. *e*) Síntesis orgánica. *f*) Anticongelante. *g*) Gas natural. *h*) Polímero sintético. **24.50** *a*) 3. *b*) 16. *c*) 6. **24.52** *a*) C: 15.81 mg, H: 1.33 mg, O: 3.49 mg. *b*) C_6H_6O.

c) Fenol. [estructura]. **24.54** Fórmula empírica y molecular: $C_5H_{10}O$.



CH_2═CH—CH_2—O—CH_2—CH_3. **24.56** *a*) Los átomos de C unidos al grupo metilo, a un grupo amino y a un átomo de H. *b*) Los átomos de C unidos al Br. **24.58** CH_3CH_2CHO. **24.60** *a*) Alcohol. *b*) Éter. *c*) Aldehído. *d*) Ácido carboxílico. *e*) Amina. **24.62** El ácido del jugo de limón convierte las aminas en sales de amonio, que tienen bajas presiones de vapor. **24.64** Metano (CH_4), etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH), isopropanol (C_3H_7OH), metilenglicol (CH_2OHCH_2OH), naftaleno ($C_{10}H_8$), ácido acético (CH_3COOH). **24.66** *a*) 1. *b*) 2. *c*) 5. **24.68** El Br_2 se disocia en átomos de Br, que reaccionan con CH_4 para formar CH_3Br y HBr.

Capítulo 25

25.8 —(CH_2—CHCl—CH_2—CCl_2)—. **25.10** Una reacción de adición en la que se incluyen monómeros de estireno. **25.12** *a*) CH_2═CH—CH═CH_2. *b*) $HO_2C(CH_2)_6NH_2$. **25.22** La enzima empieza a desnaturalizarse a 35°C. **25.28** Las proteínas están formadas por 20 aminoácidos. Los ácidos nucleicos están constituidos sólo por cuatro unidades estructurales (purinas, pirimidinas, azúcar y grupo fosfato). **25.30** Los pares de bases C-G tienen tres puentes de hidrógeno; los pares de bases A-T tienen dos puentes de hidrógeno. **25.32** Los músculos de las piernas son músculos activos, tienen una gran velocidad metabólica y por tanto una alta concentración de mioglobina. El contenido de hierro en la Mb hace que la carne se vea oscura. **25.34** La sangre de los insectos no contiene hemoglobina. No sería probable que un insecto del tamaño de un ser humano pudiera obtener, por difusión, suficiente oxígeno para su metabolismo. **25.36** Hay cuatro átomos de Fe por molécula de hemoglobina. **25.38** Principalmente, fuerzas de dispersión. **25.40** Gli-Ala-Fen-Glu-His-Gli-Ala-Leu-Val. **25.42** No. Las enzimas sólo actúan con uno de los dos isómeros ópticos del compuesto.

Créditos fotográficos

Portada posterior

© Margaret Chang

Portada del frente

Página iv: © Fritz Goro/TimePix/Time Life Syndication. Página v: © Fotografía de Ken Karp. Página vi: © Fotografía de Ken Karp. Página vii: © Laboratorios Sandia National. Página viii: © Fotografía, cortesía de VWR Scientific Products/Sargent Welch. Página ix: © G. N. Lewis/Dover Publications. Página xi: © Momatiuk Eastcott/The Image Works, Inc. Página xi: © Paul Weller. Página xiii: © Fotografía de Ken Karp. Página xiv: © C. Allan Morgan/Peter Arnold, Inc. Página xv: © National Lime Association. Página xvi: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Página xvii: © Stephen J. Lippard/MIT-Departamento de Química. Página xviii: © NMT 16/Los Alamos National Laboratories. Página xix: © Fotografía de Ken Karp.

Capítulo 1

Inicio del capítulo: © Fritz Goro/TimePix/ Time Life Syndication. Figura 1.11: © Cortesía de Mettler. Figura 1.1a: © Jean Claude Revy/ Phototake. Figura 1.1b: © T. J. Florian/ Rainbow. Figura 1.1c:© David Parker/Seagate/ Photo Researchers, Inc. Figura 1.1d: © Milt Gordon. Figura 1.2: © Mart Antman/The Image Works, Inc. Figura 1.4a y b: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 1.7: © Fritz Goro/TimePix/Time Life Syndication. Páginas 12, 15: © NASA. Página 16 (parte superior): © Comstock. Página 16 (parte inferior): © John & Eliza Forder/Stone. Página 18: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 19: © NASA/JPL. Página 28: © Ed Wheeler/Stock Market.

Capítulo 2

Inicio del capítulo: © J-L Charmet/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. Figura 2.4a y b: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 2.13: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Figura 2.15: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 54: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group.

Capítulo 3

Inicio del capítulo: © Fotografía de Ken Karp. Figura 3.1: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 69: © Andrew Popper/Picture Group. Página 72 (parte superior): © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Página 72: (parte inferior): © L.V. Bergman/ The Bergman Collection. Página 73: © American Gas. Página 74: © Ken Karp/ McGraw-Hill Higher Education Group. Página 76 (izquierda): © Peter M. Fisher/Stock Market. Página 76 (derecha): © Brooks Kraft/ Corbis/Sygma. Página 79: © Wards Natural Science Establishment. Páginas 85, 89: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 93: © Merlin Metalworks, Inc. Página 94: © Fotografía de Grant Heilman/Grant Heilman.

Capítulo 4

Inicio del capítulo: Fotografía de Ken Karp. Figura 4.11d: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Figura 4.17: © Mula & Haramaty/Phototake. Página 112: © Cortesía de Betz Corp. Página 140: © Cortesía de Dow Chemical USA. Página 151: © Dirck Halstead/Liaison Agency. Todas las figuras restantes y las páginas 105, 111, 130, 135, 138 © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group.

Capítulo 5

Inicio del capítulo: © The Granger Collection. Figuras 5.2, 5.11: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 155: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 162: © Cortesía de National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas. Página 169: © Mark Antman/The Image Works, Inc. Página 174 (parte superior): © Cortesía de General Motors. Página 174 (parte inferior): © Fred J. Maroon/Photo Researchers, Inc. Página 181: © Fotografía de Jeff Rotman. Página 189: © Carl E. Wieman/Universidad de Colorado, Boulder. Página 203 (izquierda): © Peter Menzel/Stock Boston. Página 203 (derecha): © Fort Worth Star Telegram/Corbis/Sygma.

Capítulo 6

Inicio del capítulo: © Sandia National Laboratories. Figura 6.2: © UPI/Corbis. Página 206: © Farrell Grehan/Photo Researchers, Inc. Páginas 208, 219 (parte superior): © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 219 (centro): © Cortesía de Diamond Information Center. Página 219 (parte inferior), página 221: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Página 223: © Cortesía de T. Eisner y Daniel Aneshansley/Cornell University. Página 227: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 232: © Raymond Chang. Página 233: © Fotografía de Grafton Smith. Página 243: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group.

Capítulo 7

Inicio del capítulo: © Fotografía por cortesía de VWR Scientific Products/Sargent Welch. Figura 7.4a: © 1994 B.S.I.P./Custom Medical Stock Photo. Figura 7.7: © Joel Gordon Photography-Design Conceptions. Figura 7.8: © Fotografía por cortesía de VWR Scientific Products/Sargent Welch. Figuras 7.14a y b: © Educational Development Center. Página 258: © Deutshes Museum. Página 261: © Profesor Ahmed H. Zewail/Cal Tech, Departamento de Química. Página 262 (izquierda): © Cortesía de Dr. Bruce F. Cameron y Dr. Robert Zucker/ Miami Comprehensive Sickle Cell Center. Página 262 (derecha): © IBM San José Research Laboratory. Página 288: © Jay M. Pasachoff/Williams College.

Capítulo 8

Inicio del capítulo: © Science & Society. Figura 8.2: © Joel Gordon, Photography-Design Conceptions. Figura 8.10, aluminio y azufre: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.10, argón, cloro y sodio: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 8.10, magnesio: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.10, fósforo: © Albert Fenn/Time-Life Science Library/MATTER. Figura 8.10, silicio: © Frank Wing/Stock Boston. Figura 8.14, cesio y rubidio: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.14, litio y sodio: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 8.14, potasio: © Albert Fenn/Time-Life Science Library/MATTER. Figura 8.15, bario, berilio, calcio, magnesio y estroncio: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.15, radio: © Phil Brodatz/Time-Life Science Library/MATTER. Figura 8.16, aluminio, boro, galio e indio: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.17, carbono, germanio y plomo: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 8.17, diamante, © cortesía de Diamond Information Center. Figura 8.17, silicio: © Frank Wing/ Stock Boston. Figura 8.17, estaño: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.18, antimonio, arsénico y bismuto: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.18, nitrógeno: © Joe McNally/Wheeler Pictures. Figura 8.18, fósforo blanco y fósforo rojo: © Albert Fenn/Time-Life Science

Library/MATTER. Figura 8.19, selenio y azufre: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 8.19, telurio: © Ken Karp/ McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 8.21, argón, helio, neón y xenón: © Ken Karp/ McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 8.22 y 8.22b: © Neil Bartlett. Figura 8.23: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 304: © Departamento de Física, SUNY Stony Brook. Página 321: © Culver Pictures.

Capítulo 9

Inicio del capítulo: © G.N. Lewis/Dover Publications. Páginas: 330, 346, 353: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 337 (parte superior): © Cortesía de International Salt Company. Página 337 (parte inferior): © Liane Enkelis/Stock Boston. Página 350: © Cortesía de James O. Schreck, Profesor de química/Universidad de Northern Colorado.

Capítulo 10

Figura 10.21: © Donald Clegg. Página 408: © F. Stuart Westmorland/Photo Researchers, Inc. Página 409: © Proporcionado por Riichiro Saito/Universidad de Electrocomunicaciones, Tokio.

Capítulo 11

Inicio del capítulo: © Momatiuk Eastcott/The Image Works, Inc. Figuras 11.3, 11.9, 11.11, 11.37a-d, 11.42: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 429: © Alan Carey/The Image Works, Inc. Página 438 (parte superior). © Bryan Quintard/Jacqueline McBride/Laboratorio Nacional Lawrence Livermore. Página 440 (parte superior): © Grant Heilman/Grant Heilman Photography. Página 440 (parte inferior): © L.V. Bergman/ The Bergman Collection. Página 444: © Cortesía de Edmund Catalogs. Página 445: © Cortesía de Railway Technical Research Institute, Tokio, Japón. Páginas 452, 465: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 455: © David Barnes/Stock Market. Página 457 (izquierda): © Andrew McClenaghan/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. Página 457 (derecha): © E.R. Degginger/Color-Pic Inc.

Capítulo 12

Inicio del capítulo: © Paul Weller. Figuras 12.1, 12.7 (izquierda y derecha) © Ken Karp/ McGraw-Hill Higher Education Group. Figura 12.16: © Paul Weller. Figura 12.17: © Anna E. Zuckerman/Tom Stack & Associates. Página 480: © T. Orban/Corbis/Sygma. Pág. 485: © Frank A. Cezus/FPG Int'l. Páginas 478, 486, 503 (izquierda y derecha): © Ken Karp/ McGraw-Hill Higher Education Group. Página 489: © John Mead/Science Photo/Photo Researchers, Inc. Página 495: © PUR ® División de Drinking Water Systems/ Recovering Engineering, Inc. Página 505: © George Holton/Photo Researchers, Inc. Página 506: © Michael Newman/PhotoEdit.

Capítulo 13

Figuras 13.3, 13.7, 13.19: © Ken Karp/ McGraw-Hill. Figura 13.22: © Cortesía de Jason Matthey. Figura 13.24: © Cortesía de GM Communications. Páginas 522, 538, 545: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 530: © Francois Lochon/Liaison Agency.

Capítulo 14

Inicio del capítulo: © Bill Stormont/Stock Market. Figuras 14.6, 14.8a y b, 14.9: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 562 (parte superior e inferior): © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 569: © Collection Varin-Visage/Photo Researchers, Inc. Página 589: © J.M. Boivin/ Liaison Agency.

Capítulo 15

Inicio del capítulo: © Fotografía de Ken Karp. Figura 15.1: © Michael Melford/Wheeler Pictures. Figuras 15.2, 15.9 (izquierda y derecha) y 15.11: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 649: © Kristen Brochmann/ Fundamental Photographs.

Capítulo 16

Inicio del capítulo: © C. Allan Morgan/Peter Arnold, Inc. Figuras 16.1, 16.2, 16.7 y 16.9: © Ken Karp/McGraw-Hill. Figura 16.12: © Fujimoto/Kodansha. Página 671: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Páginas 674, 675, 678, 681, 699: © Ken Karp/McGraw-Hill Higher Education Group. Página 676: © Runk/ Schoenberger/Grant Heilman Photography. Página 689 (izquierda): © Jody Dole/Image Bank. Página 689 (derecha): © Scientific American/A.R. Terepka.

Capítulo 17

Inicio del capítulo: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Figuras 17.1, 17.4: © E.R. Degginger/ Color-Pic Inc. Figura 17.2: © Westfalen-Lippe/ Landschafts-Verband. Figuras 17.5, 17.9: © NASA. Figura 17.8: © GSFC/NASA. Figuras 17.22, 17.24: © Owen Franken; 17.26: © Stan Ries/Picture Cube. Figura 17.28: © Ken Karp/ McGraw-Hill. Página 702: © Gordon Garradd/ Science/Photo Researchers, Inc. Página 708: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 722: © Joe Sohm/Chromosohm/The Image Works, Inc. Página 724: © Barth Falkenberg/Stock Boston.

Capítulo 18

Inicio del capítulo: © National Lime Association. Figura 18.6: © Ken Karp/ McGraw-Hill. Páginas 727, 738, 751: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 734: © H. Bliss/ Publicación original en *The New Yorker Magazine*.

Capítulo 19

Inicio del capítulo: © Bettmann/Corbis. Figuras 19.2, 19.6, 19.13b, 19.15, 19.18: © Ken Karp/McGraw-Hill. Figura 19.12: © NASA. Figura 19.13a: © E.R. Degginger/ Color-Pic Inc. Figura 19.13c: © Donald Dietz/ Stock Boston. Páginas 805, 807, 808: © Ken Karp/McGraw-Hill.

Capítulo 20

Inicio del capítulo: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Figura 20.2: © Lamont-Doherty/Dr. Bruce Heezen. Figura 20.5: © Jeff Smith. Figura 20.7: © Don Greenkennecott. Figuras 20.13, 20.16, 20.18: © Wards Natural Science Establishment. Figura 20.14: © Aronson Photo/Stock Boston. Figura 20.15: © James L. Doyle. Figura 20.17: © Ken Karp/McGraw-Hill. Figura 20.20: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Página 832: © Cortesía de Aluminum Company of America.

Capítulo 21

Inicio del capítulo: © NASA Media Services. Figura 21.5: © Cortesía de General Electric Research and Development Center. Figura 21.6: © Paul Logsdon. Figura 21.7: © Ken Karp/McGraw-Hill. Figura 21.8: © Cortesía de Amax Inc. Figura 21.14: © L.V. Bergman/The Bergman Collection. Figura 21.16: © Taurus Photos/C.B. Jones. Figura 21.19: © Charles Beck/Vulcan Materials Company. Figura 21.21: © Jim Brandenberg. Páginas 844, 860, 864: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 849: © Jeff Smith. Página 857 (izquierda): © Robert E. Daemmrich/Stone. Página 857 (derecha): © Jeff Roberson.

Capítulo 22

Figuras 22.2, 22.4: © Ken Karp/McGraw-Hill. Figuras 22.5, 22.6: © Wards Natural Science Establishment. Figura 22.15: © Joel Gordon Photography-Design Conceptions. Páginas 888, 901, 907: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 899: © Al Lemme/Fritz Goro. Página 900: © University Science Books. Página 906: © Mead Art Museum.

Capítulo 23

Inicio del capítulo: © NMT16/Los Alamos National Laboratories. Figura 23.5: © Fermilab. Figura 23.11: © Pierre Kopp/ Westlight/Corbis. Figura 23.12: © Marvin Lazarus/Photo Researchers, Inc. Figura 23.13: © Los Alamos National Lab. Figura 23.14: © Nasa. Figura 23.16: © Lawrence Livermore National Lab. Figura 23.17: © U.S. Navy Photo/Departamento de Defensa. Figura 23.18: © B. Leonard Holman MD/Harvard Medical Center. Página 927: © U.S. Department of

Energy/Photo Researchers, Inc. Página 928: © W.J. Maeck. Página 936: © Ken Karp/ McGraw-Hill. Página 943: © Christ and His Disciples at Emmaus, por Han van Meegeren/ Museo Boijmans van Beuingen, Rotterdam.

Capítulo 24

Inicio del capítulo: © Research Division, Almaden Research Center/IBM Corporation. Figura 24.6: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 947: © J.H. Robinson/Photo Researchers, Inc. Página 948: © Laura Stern & John Pinston, cortesía de Laura Stern/U.S. Geological Survey. Página 958: © E.R. Degginger/Color-Pic Inc. Página 959: © IBM Photo-Almaden Research Center. Páginas 963, 966: © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 967: © Biophoto/ Photo Researchers, Inc. Página 968: © Cortesía de American Petroleum Institute.

Capítulo 25

Inicio del capítulo: © Fotografía de Ken Karp. Figura 25.2: © Ken Karp/McGraw-Hill. Figura 25.4: © Charles Weckler/Image Bank. Figura 25.7: © Donald Clegg. Figura 25.17: © Lawrence Berkeley Laboratory. Páginas 978, 979 © Ken Karp/McGraw-Hill. Página 982: © Richard Hutchings/Photo Researchers, Inc.

Índice

B

C

[1] (scc), por sus siglas en inglés (cubic close-packed)
[2] (fcc), por sus siglas en inglés (face-centered cubic unit cell)

E

F

[3] (hcp), por sus siglas en inglés (hexagonal close-packed)
[4] (MTBE), por sus siglas en inglés (methyl-*tert*-butyl ether)

G

H

M

N

O

P

[5] (PAN), por sus siglas en inglés (peroxyacetyl nitrate)

Q

R

[6] (*Rad*), por sus siglas en inglés (radiation absorbed dose)
[7] (*Rem*), por sus siglas en inglés (roentgen equivalent for man)

N del T. (scc), por sus siglas en inglés (simple cubic cell)

Constantes fundamental

Carga del electrón (e)	1.6022×10^{-19} C
Constante de Faraday (F)	96 485.3 C/mol e^-
Constante de los gases (R)	8.314 J/K · mol (0.08206 L · atm/K · mol)
Constante de Planck's (h)	6.6256×10^{-34} J s
Masa del electrón	9.109387×10^{-28} g
Masa del protón	1.672623×10^{-24} g
Masa del protón neutrón	1.674928×10^{-24} g
Número de Avogadro	6.0221367×10^{23}
Velocidad de la luz en el vacío	2.99792458×10^{8} m/s

Factores de conversión útiles y relaciones

1 lb = 453.6 g

1 in = 2.54 cm (exactamente)

1 mi = 1.609 km

1 km = 0.6215 mi

1 pm = 1×10^{-12} m = 1×10^{-10} cm

1 atm = 760 mmHg = 760 torr = 101 325 N/m^2 = 101 325 Pa

1 cal = 4.184 J (exactamente)

1 L atm = 101.325 J

1 J = 1 C × 1 V

$$?°C = (°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F}$$

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F$$

$$?K = (°C + 273.15°C)\left(\frac{1K}{1°C}\right)$$

Códigos de color para los modelos moleculares



H



B



C



N



O



F



P



S



Cl



Br



I

Algunos prefijos usados en las unidades SI

Tera (T)	10^{12}	Centi (c)	10^{-2}
Giga (G)	10^{9}	Mili (m)	10^{-3}
Mega (M)	10^{6}	Micro (μ)	10^{-6}
Kilo (k)	10^{3}	Nano (n)	10^{-9}
Deci (d)	10^{-1}	Pico (p)	10^{-12}

Índice de figuras y tablas importantes

Los avances tecnológicos van transformando la manera en que se enseña la química. En esta séptima edición de *Química* de Raymond Chang, se aplican nuevas herramientas multimedia: tutoriales interactivos para estudiantes, curso WEBCT y presentaciones en Power Point, entre otras, que tienen la ventaja de adaptarse a los diferentes estilos de aprendizaje y hacen más fácil a los estudiantes la visualización de los fenómenos químicos.

En la presente obra se incluyen, de manera clara y concisa, los siguientes aspectos:

- Al final de los capítulos viene un claro resumen de ecuaciones, hechos, conceptos y palabras clave, así como suficientes preguntas y problemas que ayudarán a los estudiantes a repasar y sintetizar el contenido del capítulo.
- En cada capítulo se añadieron recuadros de "La química en acción", donde se analizan aplicaciones de la materia en otras ciencias y en la vida diaria.
- Las secciones de "Misterio químico" brindan a los estudiantes la oportunidad de desarrollar sus destrezas para resolver problemas, pues les permiten integrar conceptos y principios químicos.
- Se muestran aplicaciones de la química a la industria, la medicina, la biología, el ambiente, la agricultura y algunas otras disciplinas.
- El libro que tiene en sus manos integra varias herramientas diseñadas específicamente para un curso de química básico en universidades de habla hispana, el cual les permitirá a instructores y estudiantes ir más allá de los confines de un libro de texto tradicional.

http://www.mhhe.com/chang7

McGraw-Hill Interamericana

The McGraw-Hill Companies

